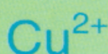
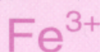
NGUYỄN TINH DUNG

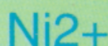
HÓA HỌC PHÂN TÍCH

PHẦN II

CÁC PHẢN ỨNG ION TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

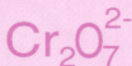


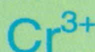
















NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

NGUYỄN TINH DUNG

HÓA HỌC PHÂN TÍCH

PHẦN II

CÁC PHẢN ỨNG ION TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

(Tái bản lần thứ hai)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn "Hoá học phân tích – Phần II : Các phản ứng ion trong dung dịch nước" được biên soạn lần đầu tiên năm 1986 theo đúng chương trình của Bộ Giáo dục ban hành trước đây và hiện nay cũng đang được thực hiện tại các Trường Đại học Sư phạm. Về cơ bản sách cũng phù hợp với chương trình hoá học phân tích cho các Trường Cao đẳng Sư phạm vừa được Bộ Giáo dục và Đào tạo ban hành.

Để đáp ứng nhu cầu học tập của sinh viên, chúng tôi biên soạn lại sách trên cơ sở giữ nguyên cấu trúc như trong lần xuất bản đầu tiên, nghĩa là cung cấp những tính chất cơ bản, tổng quát về tính chất các ion (tính chất axit – bazơ, tạo phức, oxi hóa – khử, tạo thành các hợp chất ít tan) đi đôi với việc trình bày kĩ các phản ứng đặc trưng cần để phát hiện, nhận biết các ion.

Ngoài ra, chúng tôi có bổ sung thêm một số vấn đề :

1. Mô tả và giải thích chi tiết hơn nhiều phản ứng và tính chất phân tích quan trọng của các ion.

2. Bổ sung thêm nhiều bài tập ở cuối mỗi chương nhằm giúp sinh viên trong việc lập đề cương thực nghiệm, hệ thống hoá và tập vận dụng kiến thức sau khi làm thực nghiệm.

3. Bổ sung thêm phần "Hướng dẫn trả lời các câu hỏi và bài tập" nhằm giúp sinh viên kiểm tra các trả lời của mình khi làm bài tập.

Ở đây có gợi ý nhiều cách giải khác nhau cho một số loại bài tập nhằm tăng thêm các tình huống vận dụng kiến thức (mà không phải là chọn cách giải tối ưu). Chúng tôi có chú ý

bổ sung các bài tập có liên quan đến chương trình hóa học phổ thông (các bài tập về phân tích và nhận biết các chất).

4. Mặc dù trong các chương khi trình bày về tính chất các ion đã có giới thiệu các hằng số quan trọng của các phản ứng liên quan. Song, để cung cấp một cách hệ thống các số liệu phục vụ cho việc tính toán trong thực nghiệm, chúng tôi bổ sung thêm phụ lục 2 "Bảng các hằng số quan trọng" liên quan đến các cân bằng axit - bazơ, tạo phức, oxi hóa - khử và tạo các hợp chất ít tan.

Hi vọng cuốn sách này đáp ứng được phần nào tài liệu học tập cho sinh viên các Trường Đại học Sư phạm, sách tham khảo cho giáo viên, học sinh các Trường Cao đẳng Sư phạm, các trường phổ thông và sinh viên các trường đại học khác khi học về hóa học phân tích.

Trong lần xuất bản này chúng tôi đã nhận được nhiều ý kiến đóng góp của các đồng chí trong bộ môn Hóa phân tích Khoa Hóa ĐHSP - ĐHQG Hà Nội. Đặc biệt, các giảng viên Nguyễn Kim Trâm, Nguyễn Thu Nga đã góp ý kiến và giúp đỡ rất nhiều cho việc hoàn thành bản thảo. Tác giả xin chân thành cảm ơn.

Chúng tôi rất mong nhận được nhiều ý kiến đóng góp của bạn đọc về nội dung của sách để trong lần tái bản sau sách phục vụ được tốt hơn.

Hà Nội, 11/1998

TÁC GIẢ

Chương 1

PHẢN ỨNG ION TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

Hầu hết các chất vô cơ tồn tại trong dung dịch dưới dạng các chất điện li. Chúng phân li hoàn toàn hoặc một phần thành các ion. Vì vậy, phản ứng giữa các chất trong dung dịch thực chất là phản ứng giữa các ion. Để có cơ sở dự đoán phản ứng giữa các ion cần nắm vững quy tắc viết phương trình phản ứng giữa các ion và mối liên hệ giữa tính chất các nguyên tố và vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học.

§1.1. QUY TẮC VIẾT PHƯƠNG TRÌNH PHẢN ỨNG ION

Nói chung các phản ứng giữa các ion là thuận nghịch. Mức độ hoàn toàn của phản ứng phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó quan trọng là hằng số cân bằng và quan hệ nồng độ của các chất tham gia phản ứng.

Muốn đánh giá chặt chẽ khả năng phản ứng của các chất cần căn cứ vào hằng số cân bằng, nồng độ ban đầu của các chất để tính toán định lượng nồng độ cân bằng của chúng. Tuy vậy, có thể dựa vào đại lượng hằng số cân bằng để dự đoán định tính chiều hướng phản ứng. Nói chung, có thể chấp nhận quy ước các phản ứng xảy ra ở mức độ đáng kể nếu hằng số cân bằng $K > 1$. Dĩ nhiên, quy ước này không thể dùng làm thước đo chặt chẽ để so sánh khả năng xảy ra của các phản ứng, vì mức độ hoàn toàn của các phản ứng không chỉ phụ

thuộc giá trị của hằng số cân bằng mà còn phụ thuộc loại phản ứng nữa. Chẳng hạn các phản ứng :



$$PbI_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^- \qquad K_{s1} = 1,4 \cdot 10^{-8} \qquad (1)$$

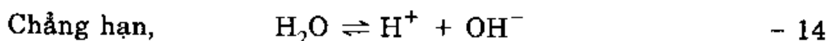


$$PbSO_4\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_{s2} = 2,2 \cdot 10^{-8} \qquad (2)$$

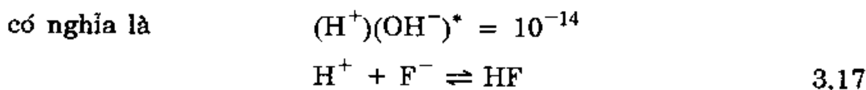
Mặc dù $K_{s1} \approx K_{s2}$ nhưng ngược lại độ tan của PbI_2 lại lớn hơn nhiều độ tan của $PbSO_4$.

Đối với các phản ứng phức tạp thì có thể tính hằng số cân bằng của phản ứng từ các cân bằng riêng lẻ được dùng để tổ hợp thành cân bằng tổng quát.

Để cho tiện người ta biểu diễn hằng số cân bằng qua giá trị logarit hoặc âm logarit của chúng. Ta sẽ ghi giá trị lg$K$ hoặc pK = −lg$K$ ở bên phải của mỗi cân bằng.

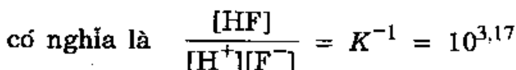


Chẳng hạn, $$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad -14$$



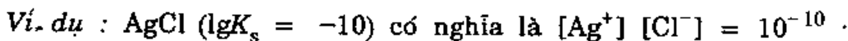
có nghĩa là $$(H^+)(OH^-)^* = 10^{-14}$$

$$H^+ + F^- \rightleftharpoons HF \qquad 3,17$$

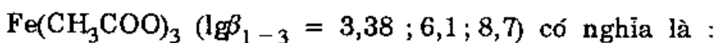


có nghĩa là $$\frac{[HF]}{[H^+][F^-]} = K^{-1} = 10^{3,17}$$

Trong trường hợp đơn giản, có thể ghi logarit các hằng số cân bằng bên cạnh công thức các chất tương ứng.



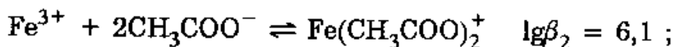
Ví dụ : AgCl (lgK_s = −10) có nghĩa là $[Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$.



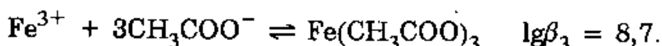
$Fe(CH_3COO)_3$ (lgβ_{1-3} = 3,38 ; 6,1 ; 8,7) có nghĩa là :



$$Fe^{3+} + CH_3COO^- \rightleftharpoons FeCH_3COO^{2+} \qquad \lg\beta_1 = 3,38\ ;$$



$$Fe^{3+} + 2CH_3COO^- \rightleftharpoons Fe(CH_3COO)_2^+ \qquad \lg\beta_2 = 6,1\ ;$$



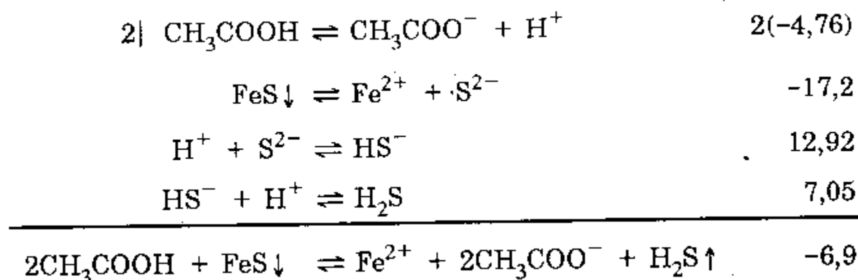
$$Fe^{3+} + 3CH_3COO^- \rightleftharpoons Fe(CH_3COO)_3 \qquad \lg\beta_3 = 8,7.$$

---

* Dấu ( ) chỉ hoạt độ, dấu [ ] chỉ nồng độ cân bằng.

Trong sách này khi biểu diễn gần đúng định luật tác dụng khối lượng ta thay ( ) bằng [ ].

Dĩ nhiên logarit của hằng số cân bằng tổng quát bằng tổng các logarit của các hằng số cân bằng riêng lẻ được nhân với hệ số tương ứng :



$$2|\ CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad 2(-4,76)$$

$$FeS\downarrow \rightleftharpoons Fe^{2+} + S^{2-} \qquad -17,2$$

$$H^+ + S^{2-} \rightleftharpoons HS^- \qquad 12,92$$

$$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S \qquad 7,05$$

$$2CH_3COOH + FeS\downarrow \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2S\uparrow \qquad -6,9$$

Như vậy, phản ứng hòa tan FeS trong CH_3COOH xảy ra với hằng số cân bằng $K = 10^{-6,9}$.

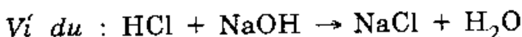
Nói chung, các phản ứng giữa các ion có thể xảy ra ở mức độ đáng kể, nếu sản phẩm phản ứng thuộc loại hợp chất ít phân li, ít tan hoặc dễ bay hơi hơn các chất ban đầu. Phản ứng cũng xảy ra được nếu tạo thành các ion có trạng thái oxi hóa khác với các chất ban đầu. Dựa vào nguyên tắc trên có thể phân loại các phản ứng ion sau đây :

I – Phản ứng axit – bazơ

Các axit và bazơ tương tác với nhau được do tạo thành sản phẩm ít phân li là H_2O, là các axit và bazơ yếu.

Các phản ứng axit – bazơ bao gồm :

1. Phản ứng giữa axit và bazơ



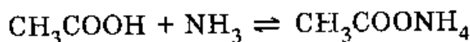
Ví dụ : $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

Phương trình phản ứng ion :



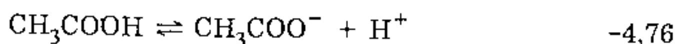
$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad \lg(K_w^{-1}) = 14$$

Chất ít phân li là H_2O.



$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COONH_4$$

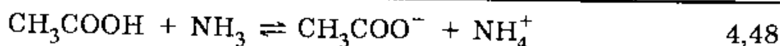
Phương trình phản ứng ion :



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad -4,76$$



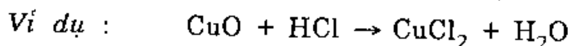
$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \qquad 9,24$$



$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+ \qquad 4,48$$

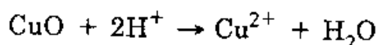
Chất ít phân li là NH_4^+ (axit cation).

2. Phản ứng giữa oxit bazơ với axit, oxit axit với bazơ kiềm



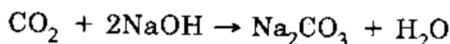
Ví dụ : $CuO + HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$

Phương trình phản ứng ion :



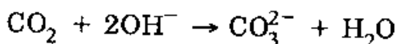
$$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

Chất ít phân li là H_2O :



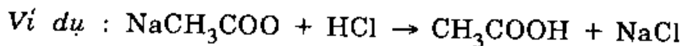
$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Phương trình phản ứng ion :



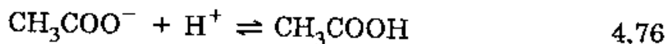
$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

3. *Phản ứng giữa muối axit yếu với axit mạnh hơn, giữa muối bazơ yếu với bazơ mạnh hơn*



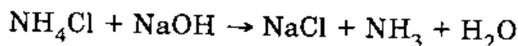
Ví dụ : $NaCH_3COO + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$

Phương trình phản ứng ion :



$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH \qquad 4,76$$

tạo thành CH_3COOH ít phân li.



$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3 + H_2O$$

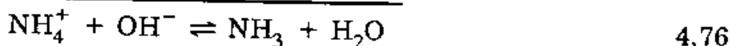
Phương trình phản ứng ion :



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad \lg K = -9,24$$



$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad 14$$

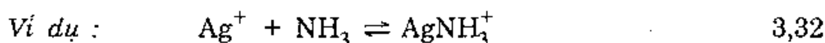


$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O \qquad 4,76$$

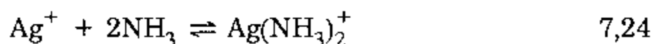
Chất ít phân li là H_2O.

II – Phản ứng tạo phức

Các ion kim loại phản ứng với các phối tử vô cơ và hữu cơ để tạo thành phức chất ít phân li. Trong phân tích thường gặp các phức chất của các kim loại với các phối tử vô cơ (Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NH_3, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, v.v...) và nhiều phối tử hữu cơ (CH_3COO^-, $C_2O_4^{2-}$, EDTA v.v...). Mức độ phản ứng phụ thuộc giá trị hằng số bền β của phản ứng.

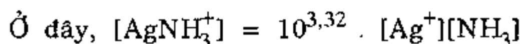


Ví dụ : $Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$ 3,32

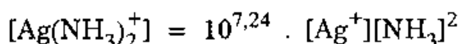


$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ 7,24

hoặc viết gọn hơn : $Ag(NH_3)_n^+$ ($\lg\beta_{1-2}$ = 3,32 ; 7,24).

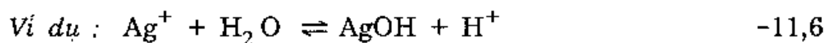


Ở đây, $[AgNH_3^+] = 10^{3,32} . [Ag^+][NH_3]$

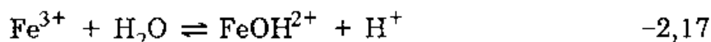


$[Ag(NH_3)_2^+] = 10^{7,24} . [Ag^+][NH_3]^2$

Các ion kim loại trong dung dịch nước tồn tại ít nhiều dưới dạng phức hiđroxo :

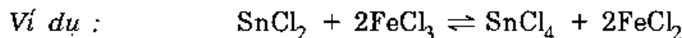


Ví dụ : $Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+$ −11,6



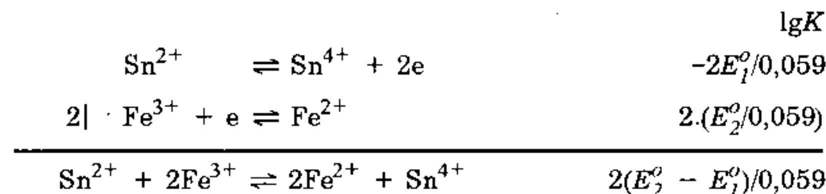
$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ −2,17

III – Phản ứng oxi hóa – khử xảy ra do sự thay đổi trạng thái oxi hóa của các chất



Ví dụ : $SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightleftharpoons SnCl_4 + 2FeCl_2$

Phản ứng ion : $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$ là tổ hợp của hai nửa phản ứng :

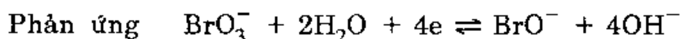


	lg*K*
$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$	$-2E_1^o/0,059$
2| $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	$2.(E_2^o/0,059)$
$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$	$2(E_2^o - E_1^o)/0,059$

thay $E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E^o_1 = 0,14V$ và $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^o_2 = 0,77V$ ta tính được $\lg K = 2(0,77 - 0,14)/0,059 = 21$.

Trong tài liệu này khi giới thiệu tính oxi hóa – khử của các chất thường cho E^o của các cặp. Chúng ta căn cứ vào đó để viết phương trình phản ứng và tính logarit hằng số cân bằng của các nửa phản ứng $\lg K = nE^o/0,059$ trong đó n là số e tham gia phản ứng khử. Đối với phản ứng oxi hóa thì $\lg K = -nE^o/0,059$. (Các giá trị E^o và $\lg K$ có cho trong bảng 3 phụ lục 2).

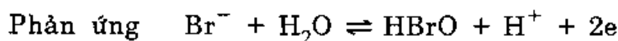
Ví dụ : $E^o_{BrO_3^-/BrO^-} = 0,54V$ (môi trường kiềm)



Phản ứng $BrO_3^- + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons BrO^- + 4OH^-$

xảy ra với $\lg K = 4.0,54/0,059 = 36,6$

$E^o_{HBrO/Br^-} = 1,34V$ (môi trường axit).



Phản ứng $Br^- + H_2O \rightleftharpoons HBrO + H^+ + 2e$

xảy ra với $\lg K = - 2.1,34/0,059 = - 45,4$.

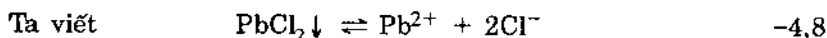
IV – Phản ứng tạo thành hợp chất ít tan

Mức độ phản ứng giữa ion kim loại với thuốc thử tạo được hợp chất ít tan với nó phụ thuộc vào tích số tan của hợp chất tạo thành.

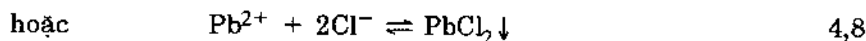
Tích số tan càng bé thì hợp chất tạo thành càng ít tan và phản ứng tạo kết tủa xảy ra càng dễ.

Ví dụ : Pb^{2+} phản ứng mạnh với I^- hơn là với Cl^- vì

$$K_{sPbCl_2}(= 10^{-4,8}) > K_{sPbI_2}(= 10^{-7,9})$$



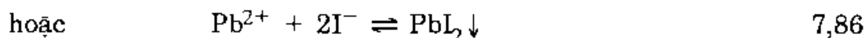
Ta viết $PbCl_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$ $\quad -4,8$



hoặc $Pb^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons PbCl_2\downarrow$ $\quad 4,8$



$$PbI_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^- \qquad -7{,}86$$



hoặc $$Pb^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons PbI_2\downarrow \qquad 7{,}86$$

Khi trình bày trong tài liệu này chúng tôi chỉ ghi tên hợp chất ít tan và $\lg K_s$. Căn cứ vào đó bạn đọc có thể viết phương trình phản ứng và dự đoán mức độ phản ứng.

Ví dụ : Cho biết Ag^+ tạo được các hợp chất ít tan Ag_2CrO_4 (−12) ; $Ag_2Cr_2O_7$ (−10). Như vậy, có thể dự đoán phản ứng giữa Ag^+ với dung dịch K_2CrO_4 và $K_2Cr_2O_7$ như sau :



$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4\downarrow \qquad \lg K = 12$$



$$2Ag^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons Ag_2Cr_2O_7\downarrow \quad \lg K = 10$$

Trong thực tế phản ứng xảy ra giữa các chất là sự kết hợp của 4 loại phản ứng trên. Mức độ xảy ra của phản ứng cuối cùng tùy thuộc vào quan hệ giữa các hằng số cân bằng của từng phản ứng riêng lẻ.

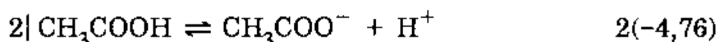
V – Ví dụ minh họa

1. Phản ứng hòa tan các chất ít tan trong nước

Các kết tủa là hiđroxit hoặc muối của các axit yếu hoặc axit dễ bay hơi tan được trong các axit mạnh hơn. Chẳng hạn, $Cu(OH)_2$ tan được trong CH_3COOH



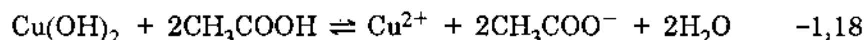
$$Cu(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2OH^- \qquad -19{,}8$$



$$2|\ CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad 2(-4{,}76)$$

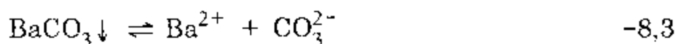


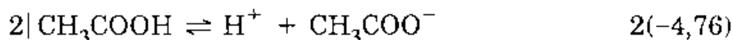
$$2|\ H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad 2(14)$$



$$Cu(OH)_2 + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2CH_3COO^- + 2H_2O \qquad -1{,}18$$

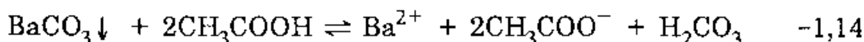
$BaCO_3$ tan được trong CH_3COOH nhưng $BaCrO_4$ lại không thể tan trong CH_3COOH.


$$BaCO_3\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-} \qquad -8,3$$

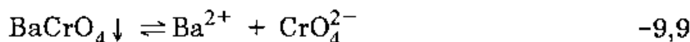

$$2|\ CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad 2(-4,76)$$

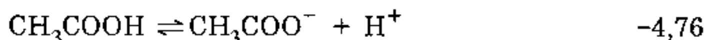

$$H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- \qquad 10,33$$


$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad 6,35$$


$$BaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2CO_3 \qquad -1,14$$

Phản ứng xảy ra hoàn toàn vì $H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2\uparrow$ làm cho CO_2 thoát ra khỏi dung dịch, nhất là khi đun nóng.


$$BaCrO_4\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \qquad -9,9$$


$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad -4,76$$


$$H^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons HCrO_4^- \qquad 6,5$$


$$BaCrO_4\downarrow + CH_3COOH \rightleftharpoons Ba^{2+} + CH_3COO^- + HCrO_4^- \qquad -8,16$$

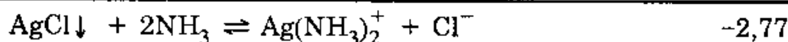
Hằng số cân bằng quá bé ($K = 10^{-8,16}$) phản ứng thực tế xảy ra không đáng kể.

Các kết tủa cũng được hòa tan bằng tác dụng của các chất tạo phức. Mức độ hòa tan kết tủa tùy thuộc vào quan hệ giữa tích số tan của kết tủa và các hằng số bền của các phức tạo thành.

Chẳng hạn, AgCl tan được trong NH_3 do tạo thành phức bền $Ag(NH_3)_2^+$. Tuy vậy AgI không tan trong NH_3 vì kết tủa có tích số tan quá bé :

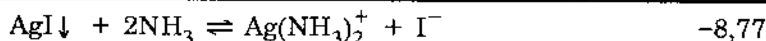

$$AgCl\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad -10$$


$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad 7,23$$

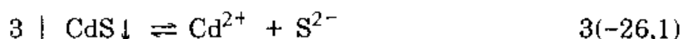

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \qquad -2,77$$


$$AgI\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \qquad -16$$


$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad 7,23$$


$$AgI\downarrow + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + I^- \qquad -8,77$$

Kết tủa có chứa các ion có tính oxi hóa khử, tan được trong các dung môi có tính khử hay oxi hóa. Ví dụ, kết tủa của nhiều sunfua kim loại tan được trong HNO_3 do tác dụng của chất khử S^{2-} với chất oxi hóa NO_3^- . Chẳng hạn, CdS tan được trong HNO_3 loãng :



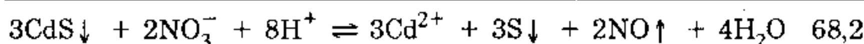
$$3 \mid CdS\downarrow \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-} \qquad 3(-26{,}1)$$



$$3 \mid S^{2-} \rightleftharpoons S\downarrow + 2e \qquad 3(16{,}3)$$

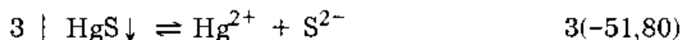


$$2 \mid NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO\uparrow + 2H_2O \qquad 2(48{,}8)$$



$$3CdS\downarrow + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Cd^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O \quad 68{,}2$$

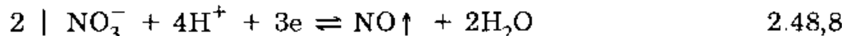
Tuy vậy HgS vì có K_s quá bé nên khó tan được trong HNO_3



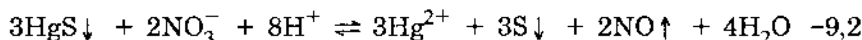
$$3 \mid HgS\downarrow \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-} \qquad 3(-51{,}80)$$



$$3 \mid S^{2-} \rightleftharpoons S\downarrow + 2e \qquad 3.16{,}2$$



$$2 \mid NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO\uparrow + 2H_2O \qquad 2.48{,}8$$



$$3HgS\downarrow + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Hg^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O \quad -9{,}2$$

2. Phản ứng phân hủy các phức chất do tạo thành các hợp chất ít phân li hoặc tạo thành kết tủa.

Các phức chất là chất điện li yếu, phân li một phần thành ion kim loại trung tâm và các phối tử.

Nếu phối tử là bazơ yếu thì khi axit hóa dung dịch phức chất sẽ bị phân hủy do phối tử kết hợp với ion H^+ để tạo thành axit liên hợp ít phân li. Ion kim loại cũng có thể tạo được các phức khác bền hơn hoặc tạo thành kết tủa khó tan và kéo theo sự phân hủy phức dưới tác dụng của các thuốc thử tương ứng.

Mức độ phân hủy của phức chất nhiều hay ít là tùy thuộc vào mối quan hệ giữa hằng số bền của phức và độ bền của các hợp chất ít phân li tạo thành.

Ví dụ : HNO_3 phân hủy phức amin của các kim loại do tạo thành axit cation NH_4^+ ít phân li :

$$\begin{array}{lr} & \lg K \\ Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3 & -12 \\ 4 \mid NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ & 4.9,24 \\ \hline Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_4^+ & 24,96 \end{array}$$

Phản ứng xảy ra gần như hoàn toàn, vì vậy phức màu xanh đậm $Cu(NH_3)_4^{2+}$ mất màu ngay khi axit hóa dung dịch.

Phức xianua của Cd^{2+} bị phân hủy khi cho tác dụng với H_2S vì tạo thành kết tủa CdS màu vàng.

$$\begin{array}{lr} & \lg K \\ Cd(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^- & -18,85 \\ H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} & -19,92 \\ 2 \mid CN^- + H^+ \rightleftharpoons HCN & 2.9,35 \\ S^{2-} + Cd^{2+} \rightleftharpoons CdS\downarrow & 26,1 \\ \hline Cd(CN)_4^{2-} + H_2S \rightleftharpoons CdS\downarrow + 2HCN + 2CN^- & 6,03 \end{array}$$

Tuy vậy, cũng trong điều kiện như trên phức $Cu(CN)_4^{3-}$ không bị phân hủy vì độ bền quá lớn ($\lg\beta_4 = 30$).

3. Phản ứng chuyển hóa các kết tủa ít tan thành các kết tủa khác khó tan hơn :

Trong dung dịch bão hòa của các muối ít tan có cân bằng giữa tướng rắn và các ion tạo nên kết tủa. Khi cho tác dụng các thuốc thử tạo được với các ion này một kết tủa khó tan hơn thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo phía tạo nên hợp chất mới ít tan hơn hợp chất ban đầu.

Mức độ phản ứng chuyển hóa tùy thuộc vào quan hệ giữa tích số tan của hai kết tủa.

Chẳng hạn, khi cho Na_2CO_3 tác dụng với dung dịch bão hòa $CaSO_4$ thì sẽ tạo thành kết tủa $CaCO_3$ ít tan hơn :

$$\begin{array}{lr} CaSO_4\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-} & -5,9 \\ Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow & 8,3 \\ \hline CaSO_4 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow + SO_4^{2-} & \lg K = 2,4 \end{array}$$

§1.2. SỰ PHỤ THUỘC GIỮA TÍNH CHẤT CÁC CHẤT TRONG DUNG DỊCH VỚI CẤU TẠO NGUYÊN TỬ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ

Có thể căn cứ vào cấu tạo nguyên tử của các nguyên tố để dự đoán định tính trạng thái tồn tại của chúng trong dung dịch và một số tính chất quan trọng của các chất.

Bởi vì cấu tạo của nguyên tử các nguyên tố được phản ánh một cách quy luật trong sự sắp xếp vị trí của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học của Menđeleep, cho nên có thể căn cứ vào vị trí của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn để suy đoán tính chất của các ion trong dung dịch.

Các tính chất hóa học có ý nghĩa phân tích (tính chất axit - bazơ, trạng thái oxi hóa - khử, đặc tính tạo phức, v.v...) có liên quan chặt chẽ với vị trí các nguyên tố trong bảng tuần hoàn các nguyên tố.

Để tiện cho việc minh họa mối liên hệ giữa tính chất với vị trí các nguyên tố trong bảng tuần hoàn ta có thể sắp xếp các nguyên tố thành các cột ở 2 bảng như sau :

Bảng 1

Cột a →

	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	Li	Be	B	C			
2	Na	Mg	Al	Si			
3	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc
5	Cs	Ba	ĐH*	Hf	Ta	W	Re
6	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	

* ĐH = các nguyên tố đất hiếm

Bảng 2

Cột b →

	I	II	III	IV	V	VI	VII
1				C	N	O	F
2				Si	P	S	Cl
3	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
4	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
5	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

Trong bảng 1 (các cột a) gồm các nguyên tố của các phân nhóm chính của nhóm I, II và các nguyên tố của các phân nhóm phụ từ nhóm III đến nhóm VII (trừ B, Al, C, Si). Trong bảng 2 (các cột b) gồm các nguyên tố của các phân nhóm phụ của các nhóm I, II và các nguyên tố phân nhóm chính của các nhóm III - VII.

I – Tính chất axit – bazơ

1. Tính chất axit – bazơ của các nguyên tố phụ thuộc vào điện tích của các ion và bán kính của chúng.

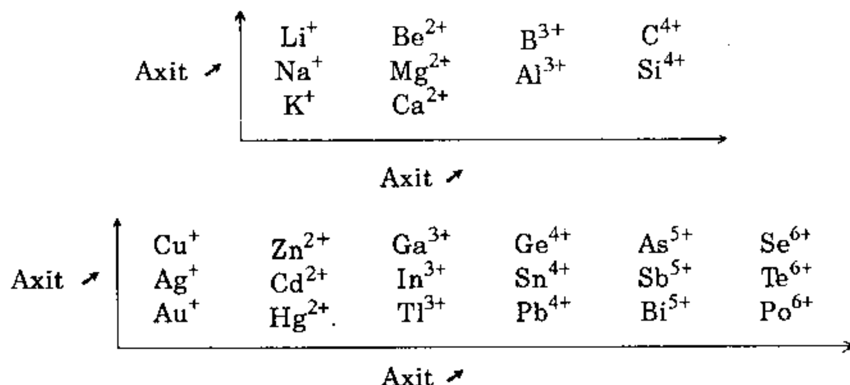
Ion có điện tích càng lớn và bán kính càng bé thì khả năng sonvat hóa trong dung môi có cực (ví dụ H_2O) càng lớn, và do đó nó làm biến dạng mạnh phân tử nước, dẫn tới sự tách proton của H_2O càng lớn. Ví dụ, $HClO_4$ (Cl^{+7}, H_2O) có tính axit mạnh hơn HClO (Cl^{+1}, H_2O).

Để đặc trưng định lượng đặc tính axit theo kích thước và bán kính ion, người ta dùng đại lượng thế ion hóa là tỉ số điện tích ion đối với bán kính ion Z/r. Khi giá trị này càng bé thì tính bazơ của hiđroxit hình thành càng lớn và ngược lại, khi giá trị này càng lớn thì tính axit càng tăng.

Nếu hiđroxit ít tan thì tính axit của các hiđroxit giảm. Nói chung, các hiđroxit ít tan khi phân tử lượng tăng.

2. Trong một hàng ngang của các bảng 1 và 2, khi đi từ trái sang phải tính axit của các cation càng tăng và tính bazơ của các hiđroxit càng giảm ; tính bazơ của các anion tương ứng càng giảm và tính axit càng tăng.

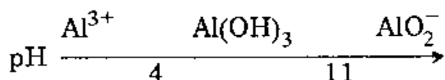
Đối với một cột dọc thì quy luật nói trên áp dụng khi đi từ dưới lên trên.



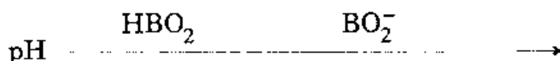
Ngoại lệ : Tl^{3+} axit hơn Ga^{3+} và In^{3+} ; Hg^{2+} hơn Cd^{2+}; Au^+ hơn Ag^+.

Ví dụ : Đi từ nhôm ta thấy :

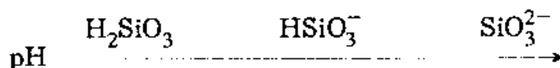
$Al(OH)_3$ có tính lưỡng tính. Trong dung dịch tồn tại cả Al^{3+} và AlO_2^-.



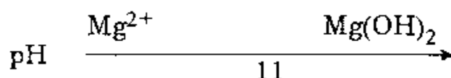
Ở phía trên Al là bo có tính axit hơn. Trong dung dịch không tồn tại cation, hiđroxit thể hiện tính axit, chỉ tồn tại anion BO_2^-.



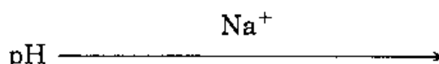
Silic ở bên phải của nhôm, cũng có tính chất tương tự bo, không có cation. Hiđroxit có tính axit, chỉ có anion tồn tại.



Ở bên trái của nhôm, magie chỉ tồn tại ở trạng thái cation, hiđroxit có tính bazơ. Trong dung dịch không có anion



Ở bên trái nữa, natri chỉ tồn tại ở trạng thái cation ở bất kì pH nào.



Như vậy, các hiđroxit của các nguyên tố ở phía dưới và bên trái của bảng tuần hoàn là những bazơ rất mạnh.

Ngược lại, các hiđroxit của các nguyên tố ở phía trên và bên phải là những axit mạnh, phân li hoàn toàn thành anion, như MnO_4^-, v.v...

Đối với các trạng thái oxi hóa âm thì sự biến thiên tính chất axit diễn ra theo chiều từ trên xuống dưới và từ trái sang phải :

IV	V	VI	VII	
C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-	
Si^{4-}	P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	
Ge^{4-}	As^{3-}	Se^{2-}	Br^-	Axit ↗
Sn^{4-}	Sb^{3-}	Te^{2-}	I^-	
		Po^{2-}		

Axit ↗

Ví dụ, HF là axit yếu pK = 3,17, trong khi HI là axit rất mạnh. pK_1 đối với H_2Te là 2, đối với H_2Se là 3,7, đối với H_2S là 7.

Chú ý : 1) Trong cùng một cột (bảng 1) thì các nguyên tố của hàng thứ 4 và thứ 5 nói chung rất gần nhau : Rb – Cs, Ba – Sr ; Y – ĐH ; Zr – Hf, Nb – Ta ; Mo – W, Tc – Re, Ru – Os, Rh – Ir, Pd – Pt.

Nói chung các nguyên tố ở hàng thứ 6 có tính chất hơi khác. Các nguyên tố ở các hàng phía trên khác nhau nhanh dần, nhất là các nguyên tố ở các hàng thứ nhất và thứ hai thì sự khác nhau đã khá rõ.

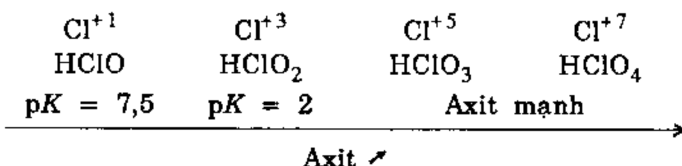
2) Trong bảng 2, ta cũng thấy nhận xét tương tự. Đặc biệt, các nguyên tố hàng 3 và 4 rất giống nhau : Cu – Ag, Zn – Cd, Ga – In, Ge – Sn, As – Sb, Se – Te, Br – I.

3) Những quy luật tương tự cũng áp dụng đối với các trạng thái oxi hóa khác.

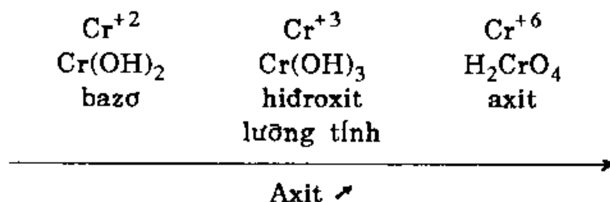
II – Trạng thái oxi hóa

Đối với một nguyên tố khi số oxi hóa tăng thì bán kính ion giảm, điện tích tăng, do đó, tính axit của cation tăng.

Ví dụ : Đối với clo



Đối với crom :



Nói chung ở trạng thái oxi hóa càng cao thì phạm vi tồn tại của cation càng bị thu hẹp, hiđroxit càng trở nên axit và trạng thái tồn tại chủ yếu là anion.

Ví dụ : mangan ở trạng thái oxi hóa +7 tồn tại dưới dạng anion MnO_4^-, +6 là MnO_4^{2-}, +3 là Mn^{3+} và $Mn(OH)_3$, +2 là Mn^{2+} và $Mn(OH)_2$.

Có thể gặp trạng thái tồn tại của các nguyên tố phổ biến sau đây :

+ 7 : ClO_4^-, IO_4^-, ReO_4^-, MnO_4^-

+ 6 : UO_2^{2+}, MnO_4^{2-}, các axit và anion H_2SO_4, HSO_4^-, SO_4^{2-}, H_2CrO_4, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}

+ 5 : Một số cation như VO_2^+, PuO_2^+, phổ biến là các anion và axit : IO_3^-, BrO_3^-, ClO_3^-, NO_3^-, H_3PO_4 và H_3AsO_4

+ 4 : – Một số cation như Th^{4+}, Zr^{4+}, U^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}, Ti^{4+} có tính axit mạnh, tồn tại chủ yếu ở dạng phức hiđroxo hoặc oxo ngay cả ở pH rất thấp ; $Ti(OH)^{3+}$, RuO^{2+}, VO^{2+} tồn tại ngay cả ở pH = 0.

– Một số axit và anion : H_2SiO_3, H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}.

+ 3 : – Một số axit : H_3BO_3, H_3PO_3, $HClO_2$, HNO_2, H_2AsO_3.
– Một số cation Au^{3+}, Tl^{3+}, Bi^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}, Al^{3+}, Ce^{3+}, Pu^{3+}, NTĐH.... Phức hiđroxo xuất hiện trong vùng axit yếu hoặc trung tính.

+ 2 : Các cation tồn tại được trong vùng axit : Pd^{2+}, Pt^{2+} ; Sn^{2+}, Hg^{2+}, UO_2^{2+}, VO^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} và cả trong vùng bazơ : Mg^{2+}, Cd^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}.

+ 1 : Hg_2^{2+}, Ag^+, Li^+, Tl^+ ; Na^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+ (tồn tại cho đến vùng rất kiềm).

– 1 : Cl^-, Br^-, I^-, F^- tồn tại cả trong vùng rất axit .

– 2 : OH^-, H_2O
H_2S, HS^-, S^{2-}, H_2Se , HSe^-, Se^{2-}, HTe^-, H_2Te, Te^{2-}

– 3 : NH_4^+, NH_3, NH_2^-, H_4P^+ , H_3P , H_2P^-.

III – Tính chất tạo phức

Nói chung các phức chất cùng loại của các ion ở trạng thái oxi hóa cao bền hơn các phức chất cùng loại đối với các ion ở trạng thái oxi hóa thấp hơn. Chẳng hạn, các phức chất của Co^{3+}, Fe^{3+} bền hơn các phức chất tương ứng của Co^{2+}, Fe^{2+}.

Chẳng hạn $\lg\beta_6$ của $Co(NH_3)_6^{3+}$ là 35, của $Co(NH_3)_6^{2+}$ là 4,4.

Axit phức mạnh hơn axit đơn. Chẳng hạn, $H_3Fe(CN)_6$ mạnh hơn HCN, H_2SiF_6 mạnh hơn HF, v.v...

IV – Sự tạo thành các hợp chất ít tan

Các kim loại kiềm tạo được các hiđroxit tan, trong đó Li có bán kính ion bé nhất vì vậy liti hiđroxit ít tan hơn. Hiđroxit của các kim loại kiềm thổ ít tan hơn các hiđroxit kim loại kiềm. Độ tan giảm từ hiđroxit Ra đến Ba.

Độ tan của các muối sunfat nhóm II của bảng tuần hoàn giảm khi đi từ Be đến Ra : $BeSO_4$ tan nhiều nhất, các sunfat Sr, Ba và Ra ít tan. Độ tan của các halogenua bạc giảm khi đi từ F^- đến I^-.

Các cation có ở lớp ngoài 18 hoặc 18 + 2 electron (cột b nhóm I, II, IV, V) tạo được sunfua khó tan.

Chương 2

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CÁC ION TRONG DUNG DỊCH

§2.1. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CÁC ION

Mục đích của giáo trình là giúp học sinh phương pháp vận dụng lí thuyết cân bằng ion để dự đoán và giải thích tính chất các ion trong dung dịch.

Các tính chất cơ bản đặc trưng cho phản ứng của các ion trong dung dịch là tính axit – bazơ, tính chất tạo phức, tính chất oxi hóa – khử và khả năng tạo thành các hợp chất ít tan.

Trong tài liệu sẽ giới thiệu một cách tổng quát các tính chất này đối với từng ion, trong trường hợp cần thiết có tính toán bán định lượng (tính hằng số cân bằng phản ứng) hoặc tính toán định lượng (tính nồng độ cân bằng) để giải thích hiện tượng.

Phần thực hành có các mục đích :

– Nghiên cứu tính chất của từng ion riêng lẻ.

– Minh họa các quy luật về cân bằng ion.

– Vận dụng các tính chất đã học để tách, phát hiện các ion từ hỗn hợp của chúng.

Phần hướng dẫn thực hành được trình bày dưới dạng một sơ đồ chi tiết hướng dẫn các thao tác thực nghiệm. Học sinh phải dựa vào các tính chất chung của các ion đã được cung cấp để dự đoán phản ứng, giải thích hiện tượng. Đương nhiên những dự đoán này được thực hiện một phần trước khi làm thí nghiệm. Để cho tiện, học sinh phải chuẩn bị một đề cương chi tiết nhưng súc tích trong đó ghi được trình tự các động tác thực nghiệm, nêu các hiện tượng xảy ra, giải thích bằng các phương trình phản ứng.

Để cho gọn cần sử dụng một số quy ước, ví dụ, kết tủa ↓, chất khí ↑, cô cạn ↷, dung dịch : dd, dung dịch gốc dd^{o}, v.v...

Ví dụ đề cương nghiên cứu tính chất ion Ag^+ được trình bày như sau :

Nội dung thí nghiệm : Lấy 1 giọt dung dịch $AgNO_3$, thêm 3 giọt HCl 2*M*. Li tâm. Rửa kết tủa. Thêm ít nước vào kết tủa rồi chia ra 3 phần. Trong ống 1 thêm từng giọt NH_3 2*M* cho đến tan hết. Thêm tiếp từng giọt HNO_3 2*M*. Quan sát hiện tượng, giải thích.

Đề cương :

Số thứ tự	Chất thử	Thuốc thử	Hiện tượng	Phản ứng
1	DD_o	HCl 2*N* (3 giọt)	↓ trắng	$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$
2	↓ 1	+ H_2O, chia 3		
3	↓ 2	+ NH_3 2*M* (từng giọt)	tan	$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$
4	DD_3	+ HNO_3 2*N* từng giọt	↓ trắng	$Ag(NH_3)_2^+ + 2H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_4^+$ $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$

§2.2. PHÂN LOẠI CÁC CATION THEO NHÓM

Nhằm mục đích rèn luyện năng lực vận dụng lí thuyết để lí giải các hiện tượng hóa học, sau khi nghiên cứu tính chất các ion riêng lẻ, người học phải tiến hành phân tích để nhận biết các ion trong hỗn hợp của chúng. Việc phân tích hệ thống các ion trong hỗn hợp của chúng nhằm mục đích chính là tập phân tích suy luận về các điều kiện phản ứng, lí giải các tình huống thực nghiệm khác nhau, qua đó giúp học sinh nắm vững hơn về lí thuyết cân bằng ion cũng như kiến thức về các phản ứng ion. Không đặt vấn đề trang bị phương pháp phân tích để

giải quyết các nhiệm vụ thực tế. Vì vậy phần phân tích hỗn hợp cũng chỉ chiếm một tỉ lệ không lớn trong toàn bộ giáo trình thực nghiệm và cũng chỉ đóng khung ở hỗn hợp các ion thường gặp, và không quá phức tạp.

Có nhiều cách phân loại các cation thành các nhóm phân tích. Phổ biến hơn cả là phương pháp phân loại dựa chủ yếu trên sự khác nhau về tính chất của các sunfua kim loại và phương pháp dựa trên sự khác nhau về tính chất của các hiđroxit.

Phương pháp thứ nhất dùng thuốc thử chung là H_2S vì vậy còn gọi là "phương pháp H_2S". Các cation được phân thành 5 nhóm :

Nhóm 1 : các kim loại kiềm NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+.

Nhóm 2 : các kim loại kiềm thổ Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, (Ra^{2+}).

Sunfua nhóm 1 và 2 tan trong nước.

Nhóm 3 : Be^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Ti(IV), Zr(IV).

Sunfua (hoặc hiđroxit) không tan trong nước nhưng tan trong các axit mạnh.

Nhóm 4 : Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Cu^+, Au^+, Tl^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Pd^{2+}, Tl^{3+} ...

Sunfua không tan trong nước và trong axit loãng.

Nhóm 5 : As(III), As(V) ; Sb(III), Sb(V) ; Sn(IV) ; Au(III) ; Ge(IV) ; V(V) ; W(VI) ; Mo(VI).

Sunfua tan trong các sunfua kiềm và các bazơ mạnh.

Phương pháp thứ hai dựa trên sự khác nhau về độ tan của các hiđroxit kim loại trong các axit và bazơ kiềm như NaOH, NH_3, nên còn gọi là phương pháp axit – bazơ.

Các cation được phân thành 6 nhóm :

Nhóm 1 : các kim loại kiềm Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, (NH_4^+).

Nhóm 2 : các kim loại kiềm thổ Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, (Ra^{2+}).

Các hiđroxit của nhóm 1 và 2 là những bazơ kiềm.

Nhóm 3 : các cation tạo được muối clorua ít tan : Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, (Tl^+, Cu^+, Au^+).

Nhóm 4 : các cation tạo được hiđroxit tan trong NaOH dư Be^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb(III), Sb(V), (As III), As(V), Ga^{3+}, In^{3+}, cation của V, Mo, W).

Nhóm 5 : các cation có hiđroxit tan trong NH_3 hoặc trong hỗn hợp NH_3 + NH_4Cl do tạo phức amin : Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}.

Nhóm 6 : các cation tạo được hiđroxit ít tan trong nước, tan trong axit : Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+} (các cation của các nguyên tố đất hiếm, Ti, Zr, Th, U, Nb, Ta).

Trong giáo trình này sẽ trình bày phản ứng các ion theo nhóm cation phân loại theo phương pháp axit – bazơ. Vì khuôn khổ sách có hạn nên cũng chỉ trình bày tập trung vào các cation phổ biến nhất*.

Đối với các anion sẽ trình bày theo các nhóm anion của từng nguyên tố (halogen, S, N, P, As, C, Si, B).

Khi tiến hành phân tích một hỗn hợp cation, cần ghi chép gọn, súc tích kết quả phân tích theo trình tự các thí nghiệm đã tiến hành để có thể theo dõi, đánh giá kết quả đã đạt được. Ví dụ, bảng ghi kết quả phân tích hỗn hợp các cation nhóm III gồm có Pb^{2+} và Hg_2^{2+} như sau :

---

* Mục đích chính của giáo trình là nghiên cứu tính chất của các ion. Việc sắp xếp các nhóm cation dựa trên tính chất axit – bazơ của chúng, mà không dựa vào trình tự phân tích hệ thống các cation.

Số TT	Chất thử	Thuốc thử	Hiện tượng	Kết luận	Phương trình phản ứng
1	DD_0	HCl	↓ Trắng	Nhóm III ?	
2	↓ 1	+ H_2O, t° sôi	tan ít	Pb^{2+} ?	
3	DD_2	+ K_2CrO_4	↓ vàng	$PbCrO_4$	$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons PbCrO_4\downarrow$
4	DD_2	+ KI	↓ vàng	PbI_2	$Pb^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons PbI_2\downarrow$
5	↓ 4	+ H_2O, t° sôi	tan, ↓ lại tinh thể vàng	*có Pb^{2+}*	
6	↓ 1	+ NH_3 dư	↓ đen	Hg, $HgNH_2Cl$ *Có Hg_2^{2+}*	$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons \downarrow Hg + HgNH_2Cl + NH_4^+ + Cl^-$
7	DD_6	+ HNO_3 dư	không có ↓	không có Ag^+	

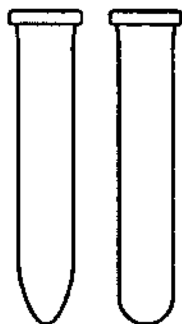
§2.3. KĨ THUẬT THỰC NGHIỆM

Phương pháp thực nghiệm được dùng để nghiên cứu các ion là phương pháp bán vi. Thuốc thử và dung dịch nghiên cứu được lấy từng giọt một trong các ống nghiệm nhỏ có thể dùng đồng thời làm ống nghiệm li tâm, thể tích vào cỡ 3 – 4 *ml* (*hình 1*). Trong một số trường hợp có thể thực hiện phản ứng trên tấm sứ có lỗ (*hình 2*). Các tấm sứ này có nhiều lỗ nhỏ có thể chứa vài giọt dung dịch thử và thuốc thử. Các tấm sứ trắng rất thuận tiện để tiến hành các phản ứng tạo được dung dịch hoặc kết tủa có màu. Ngược lại, khi muốn quan sát sự xuất hiện kết tủa có màu trắng thì nên dùng tấm sứ có màu xanh hoặc đen. Các dung dịch nghiên cứu được chứa trong các lọ nhỏ, thuận lợi hơn cả là dùng lọ có thể tích cỡ 20 – 30 *ml*, lọ có ống nhỏ giọt có bóp cao su cho phép lấy được từng giọt dung dịch với thể tích mỗi giọt khoảng 0,03 *ml*. Đối với các hóa chất bay hơi mạnh (các axit đặc dễ bay hơi, NH_3) nên dùng lọ thủy tinh có nút nhám và có mỏ.

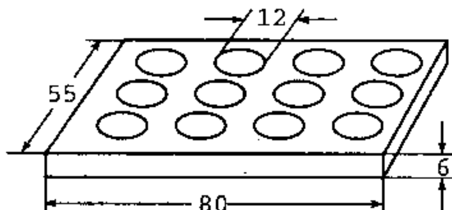
Khi tiến hành phản ứng, thông thường người ta chỉ lấy 1 – 2 giọt dung dịch thử và thêm từng giọt dung dịch thuốc thử,

vừa lắc đều, vừa quan sát hiện tượng. Chỉ cho tiếp thuốc thử sau khi đã quan sát hiện tượng xảy ra do giọt thuốc thử đã cho vào trước đó.

Để tách kết tủa ra khỏi dung dịch người ta tiến hành li tâm với tốc độ cần thiết. Dùng pipet dài để hút tách dụng dịch trong ở trên kết tủa (*hình 3*). Sau khi dùng xong cần rửa ngay pipet bằng cách hút rửa liên tục nước cất chứa trong hai ống nghiệm riêng biệt và cuối cùng ngâm pipet trong nước cất chứa trong ống nghiệm thứ ba (*hình 4*). Việc rửa kết tủa cũng được tiến hành theo cách tương tự : mới đầu cho nước cất hoặc dung môi rửa, khuấy kĩ, li tâm, hút bỏ dung dịch nước rửa trên kết tủa bằng pipet.



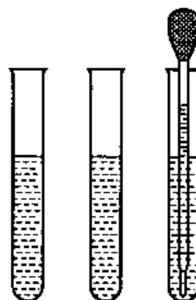
Hình 1 : Ống nghiệm li tâm



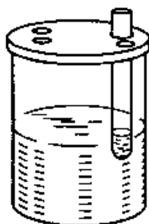
Hình 2 : Tấm sứ có lỗ



Hình 3 : Tách kết tủa ra khỏi dung dịch



Hình 4 : Ống nghiệm đựng nước cất để rửa pipet



Hình 5 : Bình cách thủy

Để đun nóng dung dịch người ta dùng bình cách thủy đơn giản, gồm một cốc hình trụ (bese) trên có nắp bằng nhôm có khoét lỗ để dút lọt ống nghiệm li tâm. Để giữ cho ống nghiệm không rơi vào nước người ta lắp một vòng cao su nhỏ (*hình 5*).

Các hóa chất rắn nên được bảo vệ trong các lọ nhỏ miệng rộng có nắp. Để lấy hóa chất có thể dùng các thìa nhỏ bằng thủy tinh hoặc bai nhỏ bằng sứ.

Chương 3

CÁC CATION KIM LOẠI KIỀM (NHÓM CATION 1) Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ (NH_4^+)

Các cation nhóm I đều không màu. K^+, Rb^+, Cs^+ có tính chất gần giống nhau. Xếp ion NH_4^+ vào đây vì nó có tính chất gần giống K^+.

Ion Li^+ có tính chất trung gian giữa Na^+ và Ca^{2+}.

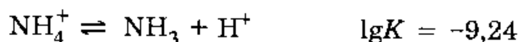
Các ion thường gặp : Na^+, K^+, NH_4^+.

§3.1. TÍNH CHẤT CHUNG

1. Tính chất axit – bazơ

Hiđroxit của các kim loại kiềm là những bazơ mạnh. KOH hơi mạnh hơn NaOH. Chúng đều dễ tan trong nước. Các ion không thể hiện tính axit, bazơ.

Ion NH_4^+ có tính axit yếu và NH_3 là một bazơ yếu

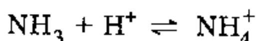


$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad \lg K = -9{,}24$$

pH của dung dịch 0,1 *M* vào khoảng 5,1.

2. Tính chất tạo phức

Thực tế không có các phức chất bền tạo thành bởi các cation nhóm I. Phức bền nhất là Li^+ – EDTA, có $\lg\beta = 2{,}8$. NH_3 tạo được nhiều phức chất với các kim loại khác nhau : Cu^{2+}, Cu^+, Co^{2+}, Co^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Ni^{2+}. Các phức này bị phân hủy trong môi trường axit do sự proton hóa của NH_3 :



$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

3. Tính chất oxi hóa – khử

Chỉ có một trạng thái oxi hóa là M^+. Thế điện cực của cặp M^+/M có giá trị rất thấp :

$$E^o_{Li^+/Li} = -3{,}0V,\ E^o_{Na^+/Na} = -2{,}7V,\ E^o_{K^+/K} = -2{,}9V.$$

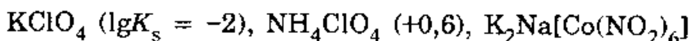
Các kim loại nhóm 1 là những chất khử rất mạnh. Chúng khử được nước tạo thành H_2 kể cả trong môi trường kiềm.

Các ion kim loại nhóm 1 là những chất oxi hóa rất yếu. Chúng chỉ bị khử bằng điện phân muối nóng chảy.

Ion NH_4^+ bị oxi hóa trong môi trường axit bởi nước cường toan, clo, brom, v.v..., trong môi trường kiềm bởi ClO^-, BrO^-, MnO_4^-, $S_2O_8^{2-}$ (khi có Ag^+). Phản ứng oxi hóa tạo thành N_2.

4. Hợp chất ít tan

Có một số muối ít tan tương tự nhau của K^+ và NH_4^+ :



$KClO_4$ ($\lg K_s = -2$), NH_4ClO_4 (+0,6), $K_2Na[Co(NO_2)_6]$

$K_s = [Na^+][K^+]^2[Co(NO_2)_6^{3-}]$, $\lg K_s = -11$.

$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ ($\lg K_s$ = −11,8 − −14)

$K_2[PtCl_6]$ (−5,1) ; $(NH_4^+)_2[PtCl_6]$ (−4,5)

KHTart (−3,5).

Ion Na^+ tạo được một số rất ít hợp chất ít tan : natri kẽm uranyl axetat (độ tan $S = 0,02M$), Na_2SiF_6 ($S = 0,03M$), $NaSbO_3$ (0,016M).

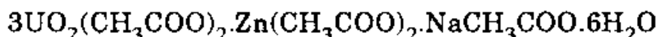
§3.2. PHẢN ỨNG CỦA CÁC ION

I – NATRI

Na = 22,99 ; (Ne)3s

1. Phản ứng với uranyl kẽm axetat

Trong môi trường axit yếu thuốc thử phản ứng với ion Na^+ cho kết tủa vàng nhạt, hơi huỳnh quang của muối ba



$$3UO_2(CH_3COO)_2.Zn(CH_3COO)_2.NaCH_3COO.6H_2O$$

Phản ứng khá đặc trưng, độ nhạy $1.10^{-3}M$ Na^+. Độ nhạy phụ thuộc nguồn ánh sáng tử ngoại.

Điều kiện phản ứng :

a) Nếu độ axit quá cao thì kết tủa tan, vì ion CH_3COO^- bị proton hóa tạo thành CH_3COOH, nếu độ kiềm cao uranyl sẽ bị kết tủa dưới dạng uranat $Na_2U_2O_7$. Nên tiến hành phản ứng trong dung dịch đệm axetat.

b) Khi có các chất tạo phức mạnh với Zn^{2+}, UO_2^{2+} thì phải dùng dư thuốc thử.

c) Rất ít ion cho phản ứng tương tự Na^+ ; K^+ cho phản ứng nếu $C_{K^+} \geq 0,1M$, kết tủa có huỳnh quang yếu hơn của Na^+. Có thể tách bớt K^+ dưới dạng kết tủa $KClO_4$. Ion Li^+ cản trở

phản ứng nếu nồng độ vượt quá 0,1M. Kết tủa có huỳnh quang yếu.

Các ion Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} phản ứng ở nồng độ cao (0,1M).

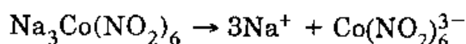
2. Quang phổ nhìn thấy

Vàng 587 – 589nm. Màu lửa : vàng, rất nhạy.

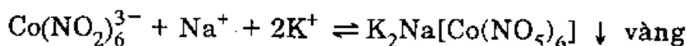
II – KALI

$$K = 39{,}10 \; ; \; (Ar)4s$$

1. Phản ứng với natri cobantinitrit $Na_3[Co(NO_2)_6]$



$$Na_3Co(NO_2)_6 \rightarrow 3Na^+ + Co(NO_2)_6^{3-}$$

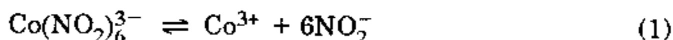


$$Co(NO_2)_6^{3-} + Na^+ + 2K^+ \rightleftharpoons K_2Na[Co(NO_5)_6] \downarrow \text{ vàng}$$

Độ nhạy $2.10^{-3}M$ hoặc 70γ ($1\gamma = 10^{-6}$ g/ml).

Điều kiện phản ứng :

a) Dung dịch phải có môi trường axit yếu, trung tính. Trong môi trường axit mạnh thuốc thử bị phân hủy :



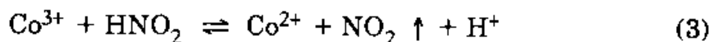
$$Co(NO_2)_6^{3-} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NO_2^- \qquad (1)$$

NO_2^- là anion của axit nitrơ bị proton hóa



$$NO_2^- + H^+ \rightleftharpoons HNO_2 \qquad (2)$$

HNO_2 khử Co^{3+} thành Co^{2+}



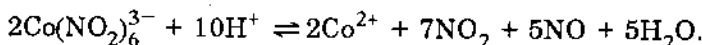
$$Co^{3+} + HNO_2 \rightleftharpoons Co^{2+} + NO_2 \uparrow + H^+ \qquad (3)$$

và tự oxi hóa – khử



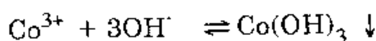
$$2HNO_2 \rightleftharpoons NO_2 \uparrow + NO \uparrow + H_2O \qquad (4)$$

Tổ hợp (1), (2), (3), (4) được :



$$2Co(NO_2)_6^{3-} + 10H^+ \rightleftharpoons 2Co^{2+} + 7NO_2 + 5NO + 5H_2O.$$

Trong dung dịch kiềm có kết tủa $Co(OH)_3$ màu nâu :



$$Co^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Co(OH)_3 \downarrow$$

Thực tế thường tiến hành phản ứng trong môi trường đệm axetat (pH = 4 - 5).

b) Các chất oxi hóa mạnh (MnO_4^-, H_2O_2, v.v...) oxi hóa NO_2^-, các chất khử mạnh (I^-, H_2S) khử ion Co^{3+} làm phân hủy thuốc thử. Khi ấy phải dùng dư thuốc thử.

c) Khi có các chất tạo phức mạnh với Co^{3+} (ví dụ CN^-) phải dùng dư thuốc thử.

d) Trong các dung dịch loãng phải để lâu mới có kết tủa xuất hiện. Nếu tạo thành dung dịch quá bão hòa thì phải cọ nhẹ ở thành ống nghiệm.

e) Các ion NH_4^+, Cs^+, Rb^+ cho phản ứng tương tự. Có thể đuổi trước ion NH_4^+ bằng cách đun với NaOH.

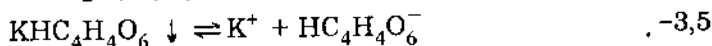
g) Một lượng ít các ion kim loại kiềm thổ và Mg^{2+} không cản trở phản ứng. Có thể phát hiện ion K^+ khi có lượng gấp 1500 lần của Na^+.

h) Các ion Sb^{3+}, Bi^{3+}, Sn^{4+}, UO_2^{2+} cản trở phản ứng, có thể che bằng EDTA.

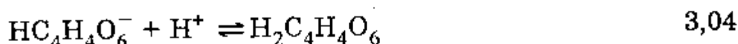
2. Phản ứng với natri hidrotatrat $NaHC_4H_4O_6$

Ion $HC_4H_4O_6^-$ tạo với ion K^+ kết tủa trắng tinh thể $KHC_4H_4O_6$ ($\lg K_s$ = −3,5).

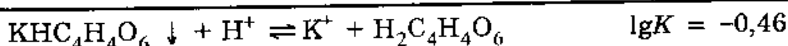
Kết tủa tan trong nước nóng, trong dung dịch axit kết tủa tan tạo thành $H_2C_4H_4O_6$ ít phân li :



$$KHC_4H_4O_6 \downarrow \rightleftharpoons K^+ + HC_4H_4O_6^- \qquad -3,5$$

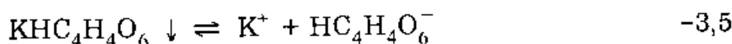


$$HC_4H_4O_6^- + H^+ \rightleftharpoons H_2C_4H_4O_6 \qquad 3,04$$

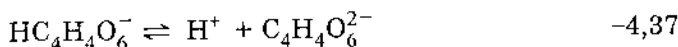


$$KHC_4H_4O_6 \downarrow + H^+ \rightleftharpoons K^+ + H_2C_4H_4O_6 \qquad \lg K = -0,46$$

Kết tủa cũng tan trong kiềm do tạo thành muối trung tính



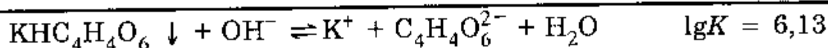
$$KHC_4H_4O_6 \downarrow \rightleftharpoons K^+ + HC_4H_4O_6^- \qquad -3,5$$



$$HC_4H_4O_6^- \rightleftharpoons H^+ + C_4H_4O_6^{2-} \qquad -4,37$$

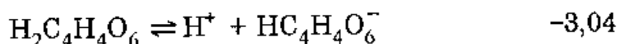


$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad 14$$



$$KHC_4H_4O_6 \downarrow + OH^- \rightleftharpoons K^+ + C_4H_4O_6^{2-} + H_2O \qquad \lg K = 6,13$$

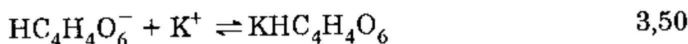
Có thể dùng axit tatric làm thuốc thử nhưng phải tiến hành trong môi trường đệm axetat



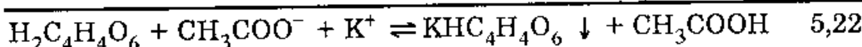
$$H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons H^+ + HC_4H_4O_6^- \qquad -3,04$$



$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH \qquad 4,76$$



$$HC_4H_4O_6^- + K^+ \rightleftharpoons KHC_4H_4O_6 \qquad 3,50$$



$$H_2C_4H_4O_6 + CH_3COO^- + K^+ \rightleftharpoons KHC_4H_4O_6 \downarrow + CH_3COOH \qquad 5,22$$

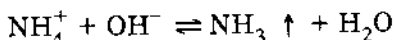
3. Quang phổ nhìn thấy

Đỏ 760 – 770 *nm*, tím : 404 *nm*. Màu lửa : tím.

III – AMONI

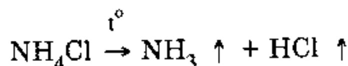
1. Phản ứng đuổi ion NH_4^+

Do ion NH_4^+ là một axit yếu và NH_3 dễ bay hơi nên khi đun nóng với dung dịch kiềm thì ion NH_4^+ sẽ bị đuổi khỏi dung dịch :



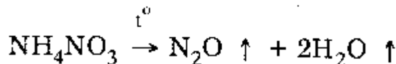
$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 \uparrow + H_2O$$

Khi nung nóng các muối amoni (ở nhiệt độ < 1000°C) thì nói chung các muối này sẽ bị nhiệt phân cho NH_3 bay ra :

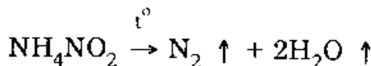


$$NH_4Cl \xrightarrow{t^o} NH_3 \uparrow + HCl \uparrow$$

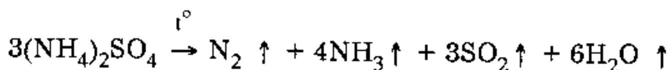
Nếu axit có tính oxi hóa thì NH_3 thoát ra bị axit oxi hóa cho những sản phẩm khử khác nhau (N_2, N_2O,...).



$$NH_4NO_3 \xrightarrow{t^o} N_2O \uparrow + 2H_2O \uparrow$$



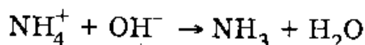
$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^o} N_2 \uparrow + 2H_2O \uparrow$$



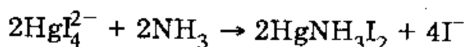
$$3(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{t^o} N_2 \uparrow + 4NH_3 \uparrow + 3SO_2 \uparrow + 6H_2O \uparrow$$

2. Phản ứng với thuốc thử Netle (Nestler)

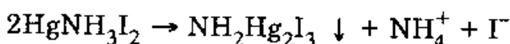
Thuốc thử Netle là dung dịch kiềm của muối kali iođomecuriat ($K_2[HgI_4] + KOH$). Ion NH_4^+ phản ứng với thuốc thử Netle cho kết tủa keo màu nâu đỏ



$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$



$$2HgI_4^{2-} + 2NH_3 \rightarrow 2HgNH_3I_2 + 4I^-$$



$$2HgNH_3I_2 \rightarrow NH_2Hg_2I_3 \downarrow + NH_4^+ + I^-$$

Nếu nồng độ ion NH_4^+ rất bé thì ta được dung dịch keo màu da cam.

Phản ứng rất đặc trưng, độ nhạy 5.10^{-5} *ion-g/l.*

Chú ý :

Khi kiềm hóa dung dịch phân tích còn chứa các cation khác (thêm NaOH 4*N*) thì có thể xuất hiện các kết tủa có màu của một số hiđroxit : $Bi(OH)_3$ màu trắng, chuyển vàng khi nóng, $Cr(OH)_3$ màu xanh lục chuyển thành xám khi đun sôi, $Co(OH)_2$ xanh lơ hóa hồng khi nóng, $Cu(OH)_2$ xanh lơ hóa đen khi đun nóng, $Fe(OH)_2$ xanh rêu chuyển thành rỉ sắt, $Fe(OH)_3$ rỉ sắt, $Mn(OH)_2$ trắng hóa nâu ở không khí, HgO vàng, $Ni(OH)_2$ xanh lục, $Tl(OH)_3$ rỉ sắt. Các kết tủa hiđroxit kim loại quý có màu, các ion kim loại Be^{2+}, Sn^{4+} có thể cho kết tủa có màu trắng khi đun nóng. Các photphat, asenat có thể kết tủa. Tất cả các phản ứng tạo kết tủa trên đều có độ nhạy thấp. Nếu kết tủa không xuất hiện thì có thể đoán là lượng các nguyên tố trên không đáng kể.

IV - RUBIĐI VÀ XESI

Rb = 85,47, (Kr) 5s ; Cs = 132,9, (Xe) 6s

Tính chất các ion Rb^+ và Cs^+ rất gần K^+.

Một số muối ít tan : $RbClO_4$ (−2,6) ; $CsClO_4$ (−2,4) ; $RbMnO_4$ (−2,6) ; $CsMnO_4$ (−1,1).

Thường phát hiện bằng phương pháp quang phổ.

Rb^+, Cs^+ cho màu lửa tím hồng, quang phổ vạch nhìn thấy : Rb^+ 2 vạch tím 420, 428 *nm* ; Cs^+ 2 vạch xanh 450, 459 *nm*.

V – LITI

Li = 6,94 ; (He) 2s

Tính chất của ion Li^+ rất gần các ion kim loại kiềm thổ. Hiđroxit là bazơ ít mạnh hơn các hiđroxit kiềm khác. Một số muối ít tan tương tự muối các kim loại kiềm thổ

Li_2CO_3 (−2,4), LiF (−2,3), Li_3PO_4 (−12,5)

Ion Li^+ được phát hiện chủ yếu bằng phương pháp quang phổ. Quang phổ vạch màu đỏ 671 *nm*. Màu ngọn lửa đỏ chói, rất đặc trưng khi không có Sr^{2+}.

§3.3. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

I – PHẢN ỨNG CỦA ION K^+

1. Phản ứng với natri cobantinitrit $Na_3Co(NO_2)_6$

a) Tính chất của thuốc thử :

– Lấy vào ống nghiệm 2 giọt thuốc thử, thêm 1 giọt HCl. Lắc đều. Quan sát sự thay đổi màu dung dịch. Giải thích.

– Lấy 2 giọt thuốc thử. Thêm 1 giọt NaOH. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

b) Tính chất của kết tủa $KNa_2Co(NO_2)_6$:

– Lấy 1 giọt KCl, thêm 1 giọt CH_3COOH 2*M*, 1 giọt thuốc thử. Lắc đều. Cọ nhẹ ở thành ống nếu cần. Quan sát màu, dạng kết tủa xuất hiện.

– Li tâm. Tách kết tủa. Thêm một ít nước cất, chia làm ba phần. Trong phần một thêm 2 giọt HCl, trong phần hai thêm 2 giọt NaOH. Phần ba được đun nóng. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

2. Phản ứng với axit tatric

a) Lấy 1 giọt dung dịch KCl. Thêm 1 giọt dung dịch axit tatric. Lắc đều. Cọ nhẹ ở thành ống. Quan sát hiện tượng.

b) Thêm 1 giọt $NaCH_3COO$ vào dung dịch thu được. Lắc đều. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

c) Li tâm. Tách lấy kết tủa. Thêm ít nước vào, chia đều làm ba :

- Đun nóng phần một.
- Thêm 1 – 2 giọt HCl vào phần hai.
- Thêm 1 – 2 giọt NaOH vào phần ba.

Quan sát hiện tượng. Giải thích.

3. Màu ngọn lửa

Lấy 1 dây Pt, tẩm HCl. Đốt nóng ở ngọn lửa đèn khí cho đến sạch (màu ngọn lửa không đổi). Nhúng đầu dây Pt vào dung dịch KCl rồi đưa vào ngọn lửa. Quan sát màu ngọn lửa.

II – PHẢN ỨNG CỦA ION Na^+

1. Phản ứng với dung dịch kẽm uranyl axetat

Lấy 1 giọt dung dịch NaCl, thêm 1 giọt CH_3COOH, 3 giọt thuốc thử. Dùng đũa thủy tinh cọ nhẹ ở thành ống. Nhận xét màu và dạng kết tủa tách ra.

2. Màu ngọn lửa

Làm như trong thí nghiệm 3 đối với ion K^+.

III – PHẢN ỨNG CỦA ION NH_4^+

1. Phản ứng với dung dịch NaOH

Lấy 5 giọt dung dịch NH_4Cl, thêm cẩn thận 2 giọt dung dịch NaOH đặc (tránh không dây ra miệng ống nghiệm). Đun nhẹ dung dịch. Lấy 1 mẩu giấy quỳ đỏ tẩm ướt để lên đầu miệng ống nghiệm. Quan sát sự đổi màu giấy quỳ. Giải thích.

2. Phản ứng với dung dịch thuốc thử Netle

Lấy 1 giọt dung dịch NH_4Cl, pha loãng với 1 *ml* nước. Thêm 1 giọt dung dịch thuốc thử Netle. Quan sát màu dung dịch.

3. Phản ứng với dung dịch natri cobantinitrit

Làm như trong thí nghiệm 1.b) đối với ion K^+.

4. Phản ứng với axit tatric

Làm như trong thí nghiệm 2 đối với ion K^+.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày phản ứng giữa K^+ và $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Nêu điều kiện phản ứng.

2. Trình bày phản ứng giữa Na^+ và kẽm uranyl axetat và nêu điều kiện phản ứng.

3. Trình bày phản ứng giữa ion NH_4^+ và thuốc thử Netle. Nêu điều kiện phản ứng.

4. Giải thích vì sao có thể đuổi ion NH_4^+ ra khỏi dung dịch bằng cách cô cạn và nung.

5. Trình bày phương pháp nhận biết từng cation trong các hỗn hợp sau :

a) NH_4^+, K^+, Cl^-

b) Na^+, K^+, Cl^-

c) NH_4^+, Na^+, Cl^-

d) K^+, Na^+, NH_4^+, Cl^-

6. Làm thế nào phân biệt được các dung dịch sau đây :

a) NaOH, b) KOH, c) KCl, d) NaCl

Được phép dùng : giấy quỳ, các chất chỉ thị axit – bazơ, phản ứng màu lửa.

Chương 4

CÁC CATION KIM LOẠI KIỀM THỔ (NHÓM CATION II) Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

II
Be
Mg
Ca
Sr
Ba
Ra

Các kim loại kiềm thổ nằm trong phân nhóm chính nhóm II bảng tuần hoàn Mendeleep.

Các ion Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+} đều không màu. Be^{2+}, Mg^{2+} hơi khác tính chất của các ion còn lại :

$Be(OH)_2$ lưỡng tính, $Mg(OH)_2$ kết tủa ở pH > 10.

Các ion Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+} có tính chất gần giống nhau. Hiđroxit là những bazơ mạnh.

Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

Ca = 40,08, Ar ($4s^2$) ; Sr = 87,62, Kr ($5s^2$) ; Ba = 137,31, Xe ($6s^2$).

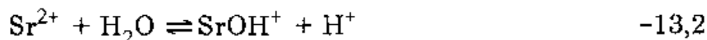
§4.1. TÍNH CHẤT CHUNG

1. Tính chất axit – bazơ

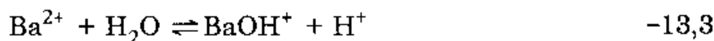
Các cation nhóm II đều là những axit rất yếu :



$$Ca^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CaOH^+ + H^+ \qquad -12,6$$



$$Sr^{2+} + H_2O \rightleftharpoons SrOH^+ + H^+ \qquad -13,2$$



$$Ba^{2+} + H_2O \rightleftharpoons BaOH^+ + H^+ \qquad -13,3$$

pH của dung dịch Ca^{2+} 1*M* vào khoảng 6,3.

Các hiđroxit của các cation nhóm II đều là những bazơ mạnh, trong đó $Ba(OH)_2$ mạnh nhất. Độ tan của các hiđroxit không lớn : $Ba(OH)_2$ 0,1*M* ; $Sr(OH)_2$ 0,05*M* ; $Ca(OH)_2$ 0,02*M*.

2. Tính chất tạo phức

Các cation nhóm II tạo được một số rất ít phức chất bền. Nói chung độ bền của từng phức chất giảm khi đi từ Ca^{2+} đến Ba^{2+}. Các phức tương đối bền : phức pirophotphat $CaP_2O_7^{-2}$ ($\lg\beta$ = 5,6), $SrP_2O_7^{2-}$ (5,4), $BaP_2O_7^{2-}$ (4,6). Phức EDTA bền nhất : CaY^{2-} (10,6), SrY^{2-} (8,6), BaY^{2-} (7,8), trong đó Y^{4-} chỉ anion của EDTA.

Ion Ca^{2+} tạo được phức ít bền với ion SO_4^{2-} : $CaSO_4$ (2,31)

Phản ứng tạo phức này được dùng để tách Ca^{2+} ra khỏi Ba^{2+} và Sr^{2+}.

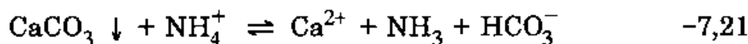
3. Các muối ít tan quan trọng : Các cacbonat, sunfat, oxalat, photphat có màu trắng, cromat có màu vàng.

Các cacbonat : $CaCO_3$ (–8,3), $SrCO_3$ (–10), $BaCO_3$ (–8,3). Tốc độ tạo thành kết tủa cacbonat tăng lên khi đun nóng.

Các cacbonat tan được trong các axit, kể cả axit axetic do tạo thành H_2CO_3 là axit yếu và dễ bị phân hủy thành CO_2.

Các cacbonat cũng tan một phần trong các muối amoni.

Ví dụ, độ tan của $CaCO_3$ trong muối NH_4^+ 1*M* là ≈ $4.10^{-3}M$



$$CaCO_3\downarrow + NH_4^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + NH_3 + HCO_3^- \qquad -7,21$$

C	1			
[ ]	$1-S$	S	S	S

$$S^3/(1-S) = 10^{-7,21} \rightarrow S = 3,98.10^{-3}M$$

Các sunfat : Độ tan của các muối sunfat tăng khi đi từ $BaSO_4$ đến $CaSO_4$. $\lg K_s$ của $BaSO_4$ (–10), $SrSO_4$ (–6,5), $CaSO_4$ (–4,6).

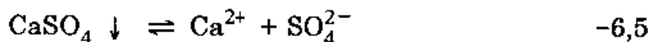
Kết tủa $CaSO_4$ tan nhiều nhất. Muốn làm kết tủa hoàn toàn ion Ca^{2+} dưới dạng $CaSO_4$ thường phải thêm ít rượu etylic. Trong môi trường rượu độ tan của muối giảm hẳn xuống.

Do sự khác nhau nhiều về độ tan nên dung dịch bão hòa của $CaSO_4$ làm kết tủa được các ion Ba^{2+} và Sr^{2+}. Thực tế, trong dung dịch bão hòa $CaSO_4$: $[Ca^{2+}] = [SO_4^{-2}] = 10^{-2,3}$. Khi cho 1 thể tích dung dịch này tác dụng với 1 thể tích bằng nhau của dung dịch Sr^{2+} $2.10^{-2}M$ thì $C_{Sr^{2+}} . C_{SO_4^{2-}} = \frac{1}{2} . 10^{-4,3} = 10^{-4,6} > K_{s(SrSO_4)}$ $(10^{-6,5})$ và có kết tủa $SrSO_4$ tách ra.

Bởi vì HSO_4^- là một axit yếu ($\lg K = -2$) nên các muối sunfat $CaSO_4$, $SrSO_4$ tan được một ít khi đun nóng trong các dung dịch axit mạnh. $BaSO_4$ tan ít hơn.

Muốn hòa tan các sunfat nhóm II tốt hơn là nên chuyển hóa chúng thành các cacbonat tương ứng và sau đó hòa tan trong axit bất kì.

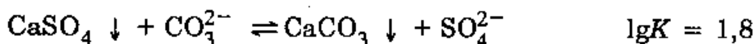
Các muối sunfat Sr, Ca tan nhiều hơn các cacbonat tương ứng, vì vậy việc chuyển hóa từ muối sunfat thành cacbonat không khó, chỉ cần đun nóng kết tủa với dung dịch Na_2CO_3 là đủ :



$$CaSO_4 \downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-} \qquad -6,5$$

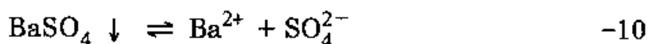


$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3 \downarrow \qquad 8,3$$



$$CaSO_4 \downarrow + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3 \downarrow + SO_4^{2-} \qquad \lg K = 1,8$$

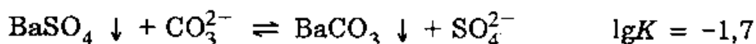
Ngược lại, $BaSO_4$ khó tan hơn $BaCO_3$ nên rất khó chuyển từ sunfat sang cacbonat :



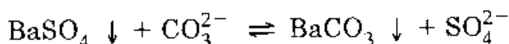
$$BaSO_4 \downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \qquad -10$$



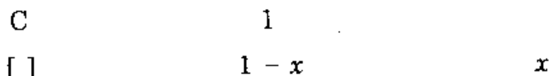
$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3 \downarrow \qquad 8,3$$



$$BaSO_4 \downarrow + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3 \downarrow + SO_4^{2-} \qquad \lg K = -1,7$$



$$BaSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3\downarrow + SO_4^{2-}$$



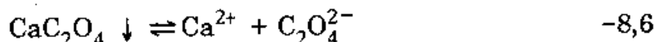
C	1	
[ ]	$1 - x$	x

$$\frac{x}{1 - x} = 10^{-1,7} = 2.10^{-2}$$

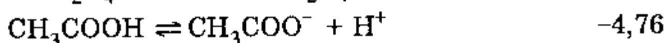
$$[SO_4^{2-}] = x = 2.10^{-2}M$$

Như vậy, khi lắc kết tủa $BaSO_4$ với dung dịch Na_2CO_3 1*M* cho đến cân bằng chỉ có khoảng 2% Na_2CO_3 tham gia phản ứng chuyển hóa $BaSO_4$ thành $BaCO_3$. Trong thực tế, để chuyển hoàn toàn $BaSO_4$ thành $BaCO_3$ phải đun nhiều lần kết tủa với dung dịch bão hòa Na_2CO_3. Sau mỗi lần đun phải li tâm tách bỏ dung dịch để đuổi hết ion SO_4^{2-} giải phóng ra và thay bằng một phần mới dung dịch Na_2CO_3.

Các oxalat : Độ tan của các oxalat giảm khi đi từ BaC_2O_4 đến các CaC_2O_4, $\lg K_s$: BaC_2O_4 (−6,8), SrC_2O_4 (−7,2), CaC_2O_4 (−8,6). Vì axit oxalic là axit trung bình ở nấc 1 ($\lg K_1 = -1,25$) và yếu ở nấc 2 (−4,27) nên kết tủa CaC_2O_4 chỉ tan được trong axit mạnh, ít tan trong axit axetic :



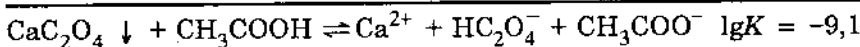
$$CaC_2O_4\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \qquad -8,6$$



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad -4,76$$



$$H^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons HC_2O_4^- \qquad 4,25$$



$$CaC_2O_4\downarrow + CH_3COOH \rightleftharpoons Ca^{2+} + HC_2O_4^- + CH_3COO^- \quad \lg K = -9,1$$

Độ tan của CaC_2O_4 trong CH_3COOH 1*M* vào khoảng $10^{-3}M$ (trong nước vào khoảng $5.10^{-5}M$).

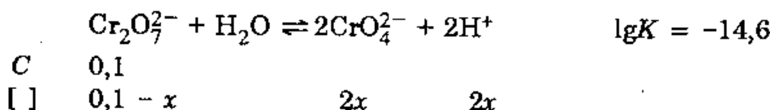
CaC_2O_4 ít tan nên có thể dùng $(NH_4)_2C_2O_4$ làm thuốc thử tạo kết tủa với ion Ca^{2+} trong dung dịch chứa phức $CaSO_4$. Chẳng hạn, trong dung dịch bão hòa $CaSO_4$ và $SrSO_4$ có chứa nồng độ ion SO_4^{2-} 2*M* thì $C_{Sr^{2+}} = 10^{-6,5}/2 = 10^{-6,8}$. Khi cho tác dụng với $C_2O_4^{2-}$ 0,1*M* thì $C_{Sr^{2+}} . C_{C_2O_4^{2-}} = 10^{-7,8} < K_{s(SrC_2O_4)}$ và không thể có kết tủa SrC_2O_4 xuất hiện. Ngược lại, trong điều

kiện đó $C_{Ca^{2+}} \approx 10^{-4,6}/2 \approx 10^{-5}$ và $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{C_2O_4^{2-}} = 10^{-6} > K_{s(CaC_2O_4)}$ và vẫn có kết tủa CaC_2O_4 xuất hiện.

Các cromat : Độ tan tăng từ $BaCrO_4$ đến $CaCrO_4$ (lgK_s của $BaCrO_4$ (-9,9), $SrCrO_4$ (-4,4), $CaCrO_4$ (-1,6)).

Như vậy $BaCrO_4$ là ít tan nhất. Sự khác nhau về độ tan cho phép phát hiện ion Ba^{2+} khi có mặt của Sr^{2+} và Ca^{2+} bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ và cho phép tách hoàn toàn Ba^{2+} ra khỏi Sr^{2+} và Ca^{2+} dưới dạng kết tủa $BaCrO_4$ bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ ở pH thích hợp.

Thực tế, khi dùng dung dịch $Cr_2O_7^{2-}$ 0,1M làm thuốc thử thì :



$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \qquad \lg K = -14,6$$

$$\begin{array}{llll} C & 0,1 & & \\ [\ ] & 0,1 - x & 2x & 2x \end{array}$$

Kết quả tính cho ta $[CrO_4^{2-}] = 2x = 1,5.10^{-4}M$

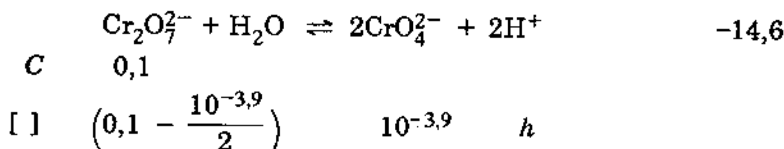
Nếu $C_{Ba^{2+}} = C_{Sr^{2+}} = 0,01M$ thì

$$C_{Ba^{2+}} \cdot C_{CrO_4^{2-}} = 1,5.10^{-6} > K_{s(BaCrO_4)}\ (10^{-9,9})$$

Ngược lại, $C_{Sr^{2+}} \cdot C_{CrO_4^{2-}} = 1,5.10^{-6} < K_{s(SrCrO_4)}$ $(10^{-4,4})$, trong điều kiện như vậy chỉ có $BaCrO_4$ kết tủa.

Muốn tách Ba^{2+} ra khỏi Sr^{2+} cần làm giảm nồng độ ion Ba^{2+} xuống khoảng $10^{-6}M$. Muốn vậy,

$$C_{CrO_4^{2-}} > K_{s(BaCrO_4)}/C_{Ba^{2+}} = 10^{-9,9}/10^{-6} = 10^{-3,9}$$



$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \qquad -14,6$$

$$\begin{array}{llll} C & 0,1 & & \\ [\ ] & \left(0,1 - \dfrac{10^{-3,9}}{2}\right) & 10^{-3,9} & h \end{array}$$

Việc tính cho thấy $[H^+] < 10^{-4}$ và pH > 4

Trong điều kiện đó muốn cho ion Sr^{2+} vẫn không bị kết tủa thì $C_{CrO_4^{2-}} \cdot C_{Sr^{2+}} < K_{s(SrCrO_4)}$ và $C_{CrO_4^{2-}} > 10^{-4,4}/10^{-2} = 10^{-2,4}$. Việc tính tương tự cho thấy $[H^+] > 10^{-5,4}$ hay pH < 5,4.

Như vậy, muốn tách hoàn toàn ion Ba^{2+} ra khỏi ion Sr^{2+} dưới dạng kết tủa $BaCrO_4$ phải duy trì pH trong khu vực 4 – 5. Thực tế, thường tách trong môi trường đệm axetat.

Các photphat : Các photphat trung tính như $Ca_3(PO_4)_2$ rất ít tan trong môi trường kiềm. Tuy vậy, vì nấc thứ ba của axit photphoric H_3PO_4 là một axit rất yếu HPO_4^{2-} ($\lg K_3 = -12{,}3$) nên ngay từ pH = 7 đã có kết tủa $CaHPO_4$ xuất hiện.

§4.2. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

I – PHẢN ỨNG CỦA ION Ba^{2+}

1. Tính chất của bari sunfat

a) Lấy 3 giọt $BaCl_2$, thêm 3 giọt nước, 2 giọt H_2SO_4 1*M*. Quan sát tốc độ xuất hiện kết tủa. Li tâm, tách lấy kết tủa. Thêm ít nước cất, chia đôi.

b) Thêm vào phần một 2 – 3 giọt HNO_3 2*M*. Đun nóng. Quan sát. Giải thích.

c) Thêm vào phần hai 1*ml* dung dịch Na_2CO_3 bão hòa. Đun sôi. Li tâm. Tách lấy kết tủa. Lại thêm 1*ml* Na_2CO_3 bão hòa và lặp lại động tác như trên 1 lần nữa. Sau đó lấy kết tủa thu được cho tác dụng với 1 giọt CH_3COOH đặc. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

d) Lấy 1 giọt $BaCl_2$, thêm 2 giọt dung dịch $CaSO_4$ bão hòa (nước thạch cao). Quan sát. Giải thích.

e) Lấy 1 giọt $BaCl_2$, thêm 2 giọt dung dịch $SrSO_4$ bão hòa. So sánh với kết tủa thu được trong thí nghiệm 1.a). Giải thích.

2. Tính chất của bari cromat

a) Cân bằng trong dung dịch thuốc thử $K_2Cr_2O_7$

Lấy 2 giọt dung dịch $K_2Cr_2O_7$. Quan sát màu dung dịch. Thêm 2 giọt dung dịch NaOH 2*M*. Quan sát màu. Lại thêm tiếp 3 giọt dung dịch HCl 2*M*. Quan sát sự đổi màu. Giải thích.

b) Lấy 1 giọt dung dịch $BaCl_2$. Thêm 1 giọt dung dịch K_2CrO_4. Nhận xét màu kết tủa và tốc độ xuất hiện kết tủa.

c) Lấy 1 giọt dung dịch $BaCl_2$. Thêm 1 giọt dung dịch $K_2Cr_2O_7$. Nhận xét màu, khối lượng kết tủa xuất hiện. Thêm 1 giọt dung dịch CH_3COONa. Khối lượng kết tủa xuất hiện có thay đổi không ? Giải thích.

d) Li tâm, tách lấy kết tủa thu được trong thí nghiệm 2.b), thêm 2 giọt dung dịch HCl 2*M*. Lắc đều. Quan sát xem kết tủa có tan không ?

e) Li tâm, tách lấy kết tủa thu được trong thí nghiệm 2.c). Thêm 2 giọt dung dịch NaOH. Có gì xảy ra ?

3. Tính chất của kết tủa BaC_2O_4

a) Lấy 2 giọt dung dịch $BaCl_2$, thêm 2 giọt dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$. Quan sát kết tủa xuất hiện.

b) Li tâm, tách lấy kết tủa thu được. Chia làm hai. Thêm 2 giọt dung dịch CH_3COOH 2*M* vào phần một và 2 giọt dung dịch HCl vào phần hai. Kết tủa có tan không ? Tính hằng số cân bằng của phản ứng.

II – PHẢN ỨNG CỦA ION Sr^{2+}

1. Tính chất của $SrSO_4$

a) Lấy 1 giọt dung dịch $Sr(NO_3)_2$, thêm 2 giọt nước. Thêm 1 giọt dung dịch H_2SO_4 2*M*. Quan sát mức độ xuất hiện kết tủa sau khi nhỏ thuốc thử và sau khi đun cách thủy vài phút.

b) Lấy 1 giọt dung dịch $Sr(NO_3)_2$, thêm 1 giọt rượu etylic và 1 giọt dung dịch H_2SO_4 2*M*. So sánh kết quả thu được với kết quả trong thí nghiệm 1.a).

c) Li tâm, tách lấy kết tủa trong thí nghiệm 1.a). Thêm 2 giọt dung dịch HNO_3 2*M*. Lắc đều. Đun cách thủy vài phút. Kết tủa có tan rõ không ?

d) Lấy 2 giọt dung dịch $Sr(NO_3)_2$, thêm 2 giọt dung dịch $(NH_4)_2SO_4$. Li tâm, tách lấy kết tủa. Thêm 1*ml* dung dịch

Na_2CO_3 bão hòa. Đun cách thủy trong vài phút. Li tâm, tách lấy kết tủa, lặp lại thí nghiệm 1 lần nữa, rồi thử tính tan của kết tủa trong CH_3COOH 2*M*. Kết luận.

e) Lấy 2 giọt dung dịch $Sr(NO_3)_2$. Thêm 2 giọt dung dịch nước thạch cao, có kết tủa không ? Thử đun nóng cách thủy 5 phút. Quan sát hiện tượng.

2. Tính chất của $SrCrO_4$

a) Lấy 2 giọt dung dịch $Sr(NO_3)_2$. Thêm 2 giọt dung dịch K_2CrO_4. Quan sát kết tủa xuất hiện.

b) Lấy 2 giọt dung dịch $Sr(NO_3)_2$. Thêm 2 giọt dung dịch $K_2Cr_2O_7$, có gì xảy ra ? thêm tiếp 2 giọt dung dịch $NaCH_3COO$ 2*M*. Có kết tủa không ? Giải thích.

c) Li tâm, tách lấy kết tủa trong thí nghiệm 2.a). Thêm 2 giọt dung dịch CH_3COOH 2*M*. Đun nóng (nếu cần). Kết tủa có tan không ?

Từ các thí nghiệm trên so sánh tính tan của $SrCrO_4$ với $BaCrO_4$.

3. Tính chất của SrC_2O_4

a) Lấy 2 giọt dung dịch $Sr(NO_3)_2$, thêm 2 giọt dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$. Quan sát kết tủa xuất hiện.

b) Li tâm, tách lấy kết tủa, thêm ít nước, chia làm 2. Thử tính tan của kết tủa trong dung dịch HCl 2*M* và trong dung dịch CH_3COOH 2*M*.

c) Lấy 2 giọt dung dịch $Sr(NO_3)_2$. Thêm 2 giọt dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ bão hòa. Đun cách thủy vài phút. Li tâm, tách bỏ kết tủa. Thêm vào dung dịch thu được 2 giọt dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$. Có kết tủa xuất hiện không ? Giải thích.

III – PHẢN ỨNG CỦA ION Ca^{2+}

1. Tính chất của canxi sunfat

a) Lấy 2 giọt dung dịch $Ca(NO_3)_2$, thêm 2 giọt H_2O. Thêm tiếp 2 giọt H_2SO_4 2*M*. Quan sát tốc độ xuất hiện kết tủa. Li

tâm, tách bỏ kết tủa. Thêm vào dung dịch thu được 2 giọt rượu etylic. Có gì xảy ra ? Kết luận.

b) Lấy 2 giọt dung dịch $Ca(NO_3)_2$. Thêm 2 giọt dung dịch H_2SO_4 2*M*. Thêm 1 giọt rượu etylic. Đun nóng cách thủy. Li tâm, tách lấy kết tủa. Thêm 1*ml* dung dịch Na_2CO_3 bão hòa. Đun sôi. Li tâm, tách lấy kết tủa. Thêm 2 giọt dung dịch CH_3COOH 2*M*. Kết tủa có tan không ? So sánh với kết quả trong các thí nghiệm 1.d) đối với Sr^{2+} và 1. c) đối với Ba^{2+}. Kết luận.

2. Tính chất của $CaCrO_4$

Làm như trong thí nghiệm 2.a) và 2.b) đối với Sr^{2+}.

3. Tính chất của CaC_2O_4

a) Lấy 2 giọt dung dịch $Ca(NO_3)_2$. Thêm 2 giọt dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$. Quan sát màu, dạng kết tủa xuất hiện. Thêm ít nước. Chia làm hai.

Phần một, li tâm, tách lấy kết tủa. Thêm 1 giọt dung dịch HCl 2*M*. Kết tủa có tan không ?

Phần hai, li tâm, tách lấy kết tủa. Thêm 2 giọt dung dịch CH_3COOH 2*M*. Kết tủa có tan không ?

b) Lấy 1 giọt dung dịch $Ca(NO_3)_2$. Thêm 2 giọt dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ bão hòa. Đun cách thủy vài phút. Để nguội. Lọc tách bỏ kết tủa. Thêm vào dung dịch thu được 1 giọt dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$. Có kết tủa không ? So sánh với trường hợp Sr^{2+}. Kết luận.

IV – LẬP SƠ ĐỒ PHÂN TÍCH HỖN HỢP CÁC CATION NHÓM II

1. Hướng dẫn chung

a) Các sunfat nhóm II ít tan trong nước. $CaSO_4$ khi có rượu etylic kết tủa hoàn toàn hơn. Có thể tách hỗn hợp nhóm II ra khỏi các nhóm khác bằng tác dụng của H_2SO_4 khi có rượu etylic.

b) Có thể chuyển các sunfat thành cacbonat nhóm II rồi hòa tan trong axit axetic.

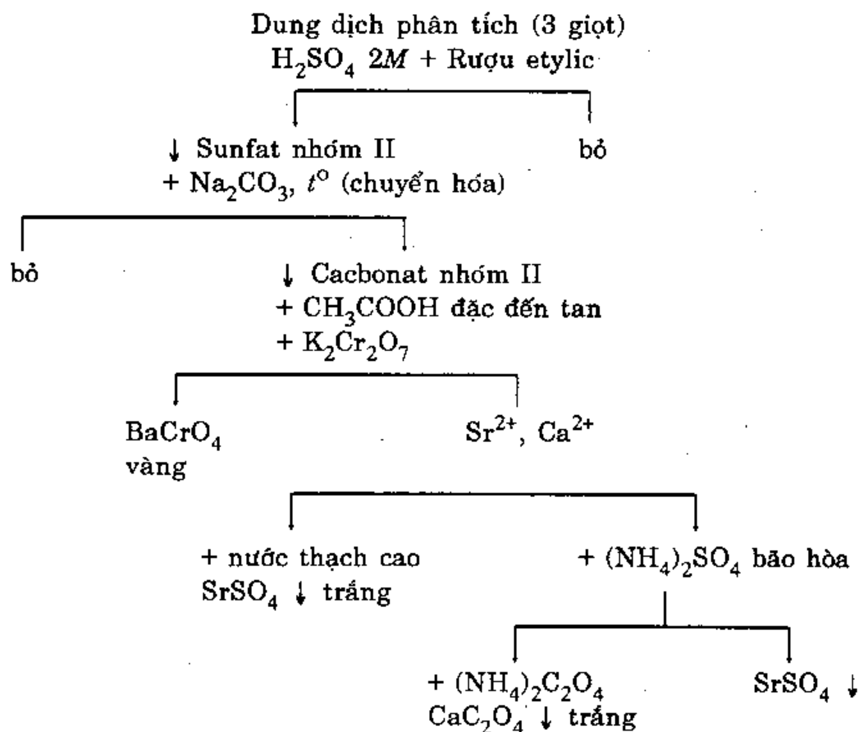
c) $BaCrO_4$ ít tan nhất trong số các muối cromat nhóm II. Có thể tách Ba^{2+} ra khỏi các ion khác của nhóm II bằng $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường đệm axetat (pH = 4 – 5).

d) Ca^{2+} dễ tạo phức với ion SO_4^{2-}. Có thể dùng dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ bão hòa để tách Sr^{2+} dưới dạng kết tủa $SrSO_4$. Ion Ca^{2+} được giữ lại trong dung dịch phần lớn dưới dạng phức chất $CaSO_4$.

e) Có thể dùng dung dịch bão hòa $CaSO_4$ để phát hiện các ion Sr^{2+}.

g) Kết tủa CaC_2O_4 ít tan trong nước và trong axit axetic.

2. Sơ đồ phân tích



3. Quy trình phân tích

a) Tách nhóm II ra khỏi dung dịch phân tích và tìm ion Ba^{2+} :

Lấy 2 – 3 giọt dung dịch. Thêm 2 giọt H_2SO_4 2*M*, 1 giọt rượu etylic. Đun cách thủy vài phút. Li tâm. Tách lấy kết tủa. Rửa kết tủa vài lần.

Thêm dung dịch bão hòa Na_2CO_3 để chuyển thành cacbonat (làm ít nhất 3 lần). Cuối cùng hòa tan hết kết tủa thu được trong CH_3COOH (kết tủa phải tan hết). Đun sôi dung dịch. Thêm 1 – 2 giọt $K_2Cr_2O_7$ (cho đến khi dung dịch có màu hồng da cam). Nếu có ion Ba^{2+} sẽ có kết tủa vàng $BaCrO_4$ (độ nhạy 5.10^{-4} *ion–g/l*).

Chú ý :

Nếu có lẫn Pb^{2+} thì ở đây có thể có kết tủa vàng $PbCrO_4$. Tuy vậy, khi thêm NaOH 2*M* thì kết tủa $PbCrO_4$ sẽ tan.

b) *Tìm* Sr^{2+} : Li tâm tách bỏ kết tủa $BaCrO_4$ và giữ lấy dung dịch nước trong (có màu hồng da cam). Lấy 2 giọt dung dịch này, thêm 2 giọt dung dịch bão hòa $CaSO_4$. Đun cách thủy. Đợi một lúc. Nếu có Sr^{2+} thì sẽ có kết tủa trắng $SrSO_4$.

c) *Tìm* Ca^{2+} :

Nếu có Sr^{2+} thì lấy 2 giọt dung dịch còn lại, thêm 2 giọt dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ bão hòa. Đun cách thủy 5 – 6 phút. Li tâm tách bỏ kết tủa. Thêm vào dung dịch thu được 2 giọt $(NH_4)_2C_2O_4$. Khi có Ca^{2+} sẽ có kết tủa CaC_2O_4, không tan trong CH_3COOH.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. So sánh độ tan trong nước của các muối sunfat, cromat, oxalat của các kim loại nhóm II.

2. Nêu nguyên tắc chuyển các kết tủa $BaSO_4$, $SrSO_4$ và $CaSO_4$ thành cacbonat tương ứng.

3. Viết các phương trình phản ứng ion xảy ra khi hòa tan các cacbonat nhóm II trong CH_3COOH.

4. Viết các phương trình phản ứng ion xảy ra khi nhỏ $K_2Cr_2O_7$ vào dung dịch $Ba(CH_3COO)_2$.

5. Giải thích vì sao CaC_2O_4 tan trong HCl nhưng lại không tan trong CH_3COOH.

6. Viết các phương trình phản ứng ion xảy ra khi cho dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ vào hỗn hợp $Ca(CH_3COO)_2$ và $Sr(CH_3COO)_2$ cho đến dư. Sau đó cho $(NH_4)_2C_2O_4$ vào nước lọc thu được.

7. Trình bày hiện tượng xảy ra khi :

a) Cho dung dịch bão hòa $CaSO_4$ vào dung dịch $Sr(NO_3)_2$

b) Cho dung dịch bão hòa $SrSO_4$ vào dung dịch $Ca(NO_3)_2$.

8. Tìm cách nhận biết các cation trong các hỗn hợp sau :

a) Ba^{2+}, Ca^{2+}, NO_3^-

b) Ba^{2+}, Sr^{2+}, Cl^-

c) Ca^{2+}, Sr^{2+}, NO_3^-

d) $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$

e) H^+, Ba^{2+}, NO_3^-

g) Ca^{2+}, H^+, Cl^-.

9. Một dung dịch A gồm có các cation NH_4^+, Na^+, Ba^{2+} và một anion X có thể là CH_3COO^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} hoặc PO_4^{3-}.

Hãy cho biết X là anion nào ? Biết rằng dung dịch A có pH ≈ 5.

10. Thêm 1*ml* dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,01*M* vào 1*ml* dung dịch $CaCl_2$ 0,002*M* và HCl 2*M*.

Thêm dần dần $NaCH_3COO$ vào cho đến dư. Có hiện tượng gì xảy ra ? Giải thích.

11. Thêm 1*ml* $K_2Cr_2O_7$ 0,01*M* vào 1*ml* $BaCl_2$ 0,01*M* và HCl 1,0*M*. Sau đó thêm dần dần dung dịch $NaCH_3COO$ vào cho đến dư.

Có hiện tượng gì xảy ra ? Giải thích.

Chương 5

CÁC CATION KIM LOẠI TẠO ĐƯỢC MUỐI CLORUA ÍT TAN (NHÓM CATION III) Ag^{+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} (Tl^{+}, Cu^{+}, Au^{+})

§5.1. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC CATION NHÓM III

I – BẠC

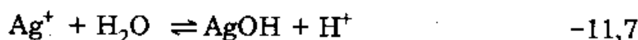
$$Ag = 107,87 \ ; \ (Kr)\ 4d^{10}\ 5s$$

I-1. Tính chất chung

Bạc ở trong phân nhóm phụ nhóm I bảng tuần hoàn cùng với Cu và Au. Vì vậy Ag(I) có tính chất gần giống Cu(I), Au(I) cũng như Tl(I) và Hg(I).

1. Tính chất axit – bazơ

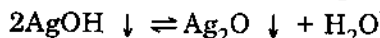
Ion Ag^{+} không màu, có tính axit yếu



$$Ag^{+} + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^{+} \qquad -11,7$$

pH của dung dịch 0,01*M* vào khoảng 6,7.

Khi kiềm hóa dung dịch thì mới đầu xuất hiện kết tủa trắng AgOH và sau đó chuyển nhanh thành Ag_2O màu nâu.



$$2AgOH \downarrow \rightleftharpoons Ag_2O \downarrow + H_2O$$

2. Tính chất tạo phức

Ag^{+} tạo được khá nhiều phức chất bền với các phối tử hữu cơ và vô cơ khác nhau.

Các phức chất ít bền : $AgC_2O_4^{-}$; $AgCH_3COO$

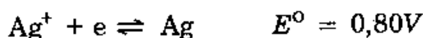
Phức tương đối bền : $AgCl_n^{(n-1)}$ (n = 1 – 4 ; $\lg\beta_n$ = 3,04 ; 5,04 ; 5,04 ; 3,40) ; $Ag(SCN)_n^{(n-1)}$ (n = 2 – 4 $\lg\beta_{2-4}$ = 7,57 ;

9,08 ; 10,08) ; $Ag(NH_3)_n^+$ (n = 2 - 4, $\lg\beta_n$ = 3,32 ; 7,24) ; phức $AgI_n^{(n-1)}$ (n = 1 - 4 ; $\lg\beta_n$ = 6,6 ; 11,8 ; 13,95 ; 13,75) v.v...

Phức bền : $Ag(CN)_n^{(n-1)}$ (n = 2 - 4 ; $\lg\beta_n$ = 21,1 ; 21,8 ; 20,67) ; $Ag(S_2O_3)_n^{(n-1)}$ (n = 1 - 2 ; $\lg\beta_n$ = 8,82 ; 13,46).

Phức EDTA với Ag^+ có độ bền vào loại kém nhất trong số các phức complexonat kim loại ($\lg\beta$ = 7,32). Ag^+ tạo được phức bền với đithizon, chiết được bằng $CHCl_3$, CCl_4. Phức trong $CHCl_3$ hấp thụ cực đại tại λ = 465 *nm*, ε_{465} = $(2,9 \pm 0,1).10^4$.

3. Tính chất oxi hóa - khử

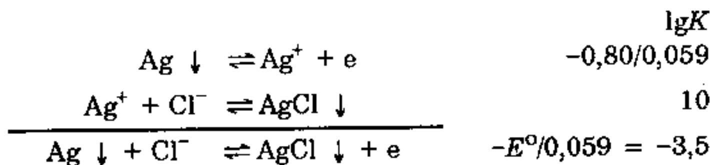


$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag \qquad E^o = 0,80V$$

Thế oxi hóa tương đối cao, ion Ag^+ có tính oxi hóa tương đối mạnh. Tuy vậy Ag vẫn tan được trong các chất oxi hóa mạnh như HNO_3, H_2SO_4 đặc nóng, HCl khi có chất oxi hóa, v.v...

Tính khử của Ag tăng lên khi có mặt của các chất tạo phức hoặc tạo hợp chất ít tan với ion Ag^+.

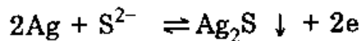
Chẳng hạn, trong dung dịch HCl :



$$\begin{array}{lr} & \lg K \\ Ag\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + e & -0,80/0,059 \\ Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow & 10 \\ \hline Ag\downarrow + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow + e & -E^o/0,059 = -3,5 \end{array}$$

Suy ra $E^o_{AgCl/Ag} \approx 0,2V$.

Tương tự như vậy khi có mặt của ion S^{2-} thì Ag trở thành chất khử rất mạnh do tạo thành Ag_2S rất ít tan :



$$2Ag + S^{2-} \rightleftharpoons Ag_2S\downarrow + 2e$$

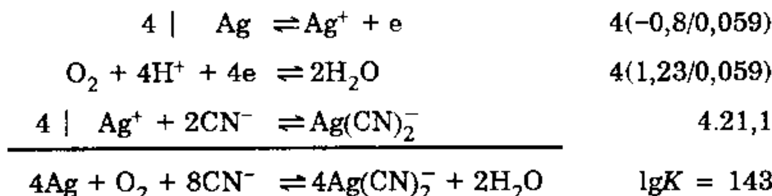
$$E^o_{Ag_2S/2Ag} = -0,678V$$

Vì vậy khi có H_2S bạc bị oxi hóa nhanh trong không khí tạo thành Ag_2S màu xám :



$$4Ag\downarrow + 2H_2S + O_2 \rightleftharpoons 2Ag_2S\downarrow + 2H_2O \qquad \lg K = 87$$

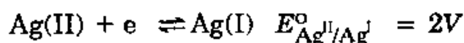
Ag cũng tan rất nhanh trong KCN ở không khí do tạo phức $Ag(CN)_2^-$ rất bền.



$$
\begin{array}{lr}
4\,|\quad Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e & 4(-0{,}8/0{,}059) \\
O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O & 4(1{,}23/0{,}059) \\
4\,|\quad Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- & 4.21{,}1 \\
\hline
4Ag + O_2 + 8CN^- \rightleftharpoons 4Ag(CN)_2^- + 2H_2O & \lg K = 143
\end{array}
$$

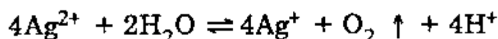
Ion Ag^+ bị khử bởi nhiều chất khử : Sn^{2+}, Zn, các chất hữu cơ, v.v...

Ag^+ bị $S_2O_8^{2-}$ oxi hóa thành Ag(II). Tuy vậy Ag(II) có tính oxi hóa rất mạnh nên không bền :



$$Ag(II) + e \rightleftharpoons Ag(I) \quad E^o_{Ag^{II}/Ag^{I}} = 2V$$

Ag(II) oxi hóa nước thành O_2 và chuyển thành Ag(I)



$$4Ag^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4Ag^+ + O_2 \uparrow + 4H^+$$

Ag^{2+} cũng oxi hóa Pb^{2+} thành Pb(IV), Mn^{2+} thành MnO_4^-.

4. Hợp chất ít tan

Hầu hết các muối Ag^+ đều ít tan trừ muối nitrat, peclorat, florua, axetat, clorat. Các muối bạc thường có màu :

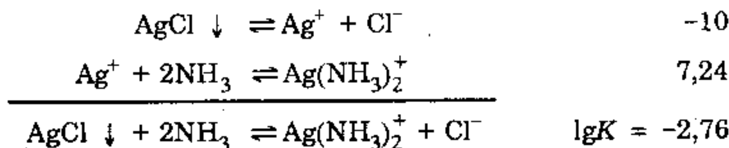
Ag_2S ($\lg K_s = -49$) đen, tan trong HNO_3 khi đun nóng ;

Ag_3PO_4, Ag_3AsO_3 vàng ; AgI, AgBr vàng nhạt ; Ag_2CrO_4,

$Ag_2Cr_2O_7$, Ag_3AsO_4 nâu gạch ; $Ag_3[Fe(CN)_6]$ da cam.

Các muối khác màu trắng (AgCl ; AgSCN...) hoặc vàng nhạt. Các muối bạc halogenua có độ tan tăng dần từ iođua đến clorua LgK_s : AgI (−16), AgBr (−13), AgCl (−10), AgSCN (−12).

Do độ tan khác nhau như vậy, nên có thể thấy các bạc halogenua tan khác nhau trong dung dịch amoniac : AgCl tan nhiều, AgBr ít tan hơn và AgI hầu như không tan.



$$AgCl\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad -10$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad 7{,}24$$

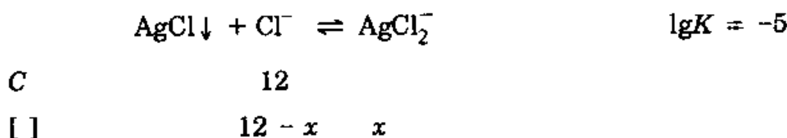
$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \qquad \lg K = -2{,}76$$

C	2		
[ ]	$2 - 2x$	x	x

$$x = S = 8{,}0.10^{-2}M$$

Tương tự như vậy có thể tính được độ tan của AgBr trong NH_3 2M là $2{,}6.10^{-3}M$ và của AgI là $8{,}0.10^{-5}M$.

AgCl tan ít trong HCl do tạo phức $AgCl_2^-$

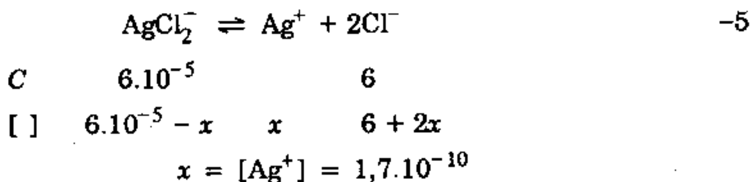


$$AgCl\downarrow + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- \qquad \lg K = -5$$

C	12	
[ ]	$12 - x$	x

Việc tính cho thấy trong HCl 12M độ tan của AgCl là $1{,}2.10^{-4}M$.

Khi pha loãng dung dịch này với nước thì nồng độ ion Cl^- giảm xuống, ví dụ còn 6M.



$$AgCl_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2Cl^- \qquad -5$$

C	6.10^{-5}		6
[ ]	$6.10^{-5} - x$	x	$6 + 2x$

$$x = [Ag^+] = 1{,}7.10^{-10}$$

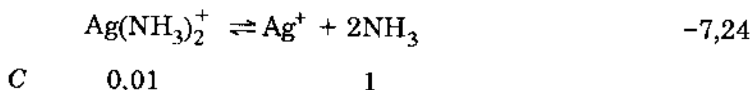
Ở đây $[Ag^+][Cl^-] = 1{,}0.10^{-9} > K_{s(AgCl)}$ nên lại xuất hiện kết tủa AgCl (đục).

I-2. Phản ứng phát hiện ion Ag^+

Phản ứng tạo thành AgCl

Ion Cl^- tác dụng được với ion Ag^+ tạo thành kết tủa trắng AgCl, tan ít trong HCl tạo thành phức $AgCl_2^-$. Kết tủa tan trong dung dịch NH_3 do tạo thành phức amin $Ag(NH_3)_2Cl$.

Khi axit hóa dung dịch bằng HNO_3 thì có kết tủa AgCl xuất hiện lại. Ví dụ, trong dung dịch $Ag(NH_3)_2^+$ 0,01*M*, Cl^- 0,01*M* và NH_3 1*M* thì :



$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3 \qquad -7{,}24$$

$$C \quad 0{,}01 \qquad\qquad 1$$

$$[Ag^+] = 10^{-7,24}\frac{10^{-2}}{1} = 10^{-9,24}$$

Khi ấy

$$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-11,24} < K_{sAgCl}\ (10^{-10})$$

vì vậy không có kết tủa AgCl. Nếu axit hóa dung dịch bằng HNO_3 sao cho nồng độ NH_3 giảm xuống, chẳng hạn còn 10^{-3} thì $[Ag^+] = 10^{-6,24}$ và $[Ag^+][Cl^-] = 10^{-8,24} > K_s$ và ↓AgCl đã xuất hiện trở lại.

Nếu không axit hóa mà thêm KI, ví dụ chỉ cần nồng độ I^- vào khoảng $10^{-5}M$ đã có kết tủa AgI, vì $[Ag^+][I^-] = 10^{-9,24}.10^{-5} > K_{s(AgI)}\ (10^{-16})$.

II - CHÌ

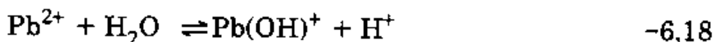
$$Pb = 207{,}2\ ;\ (Xe)\ 6s^2\ 6p^2$$

II-1. Tính chất chung

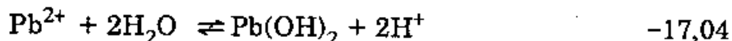
1. Tính chất axit - bazơ

Chì ở trong phân nhóm phụ nhóm IV của bảng tuần hoàn vì vậy chì có hóa trị II và IV.

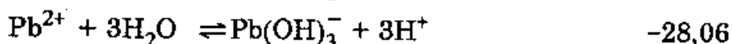
Ion Pb^{2+} không màu, có tính axit :



$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)^+ + H^+ \qquad -6{,}18$$



$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + 2H^+ \qquad -17{,}04$$

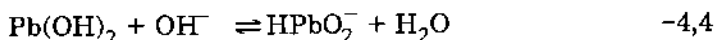


$$Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + 3H^+ \qquad -28{,}06$$

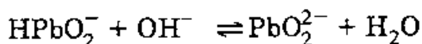
pH của dung dịch Pb^{2+} 0,01*M* vào khoảng 4.

Khi kiềm hóa dung dịch thì mới đầu tạo thành kết tủa muối bazơ (PbOHCl, $PbOHNO_3$, v.v...) và sau đó đến $Pb(OH)_2$.

Chì hidroxit $Pb(OH)_2$ màu trắng, có tính chất lưỡng tính, kết tủa ở pH ≈ 7,5 (từ dung dịch 0,01*M*) và tan trở lại trong kiềm dư ở pH ≈ 13.



$$Pb(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons HPbO_2^- + H_2O \qquad -4,4$$



$$HPbO_2^- + OH^- \rightleftharpoons PbO_2^{2-} + H_2O$$

Pb^{4+} không tồn tại trong dung dịch. Ta gặp PbO_2 màu nâu thẫm. Trong dung dịch kiềm dư có $Pb(OH)_6^{2-}$, PbO_3^{2-}.

2. Tính chất tạo phức

Chì tạo được các phức ít bền $PbNO_3^+$, $PbSCN^+$, $PbCl^+$, $PbBr^+$, $PbCH_3COO^+$, PbI^+, PbI_2, PbI_3^- và PbI_4^{2-}.

Các phức tương đối bền với axetat, tatrat, xitrat, thiosunfat, phức với EDTA ($\lg\beta_{PbY^{2-}}$ = 18,3), phức với xianua ($\lg\beta_{Pb(CN)_4^{2-}}$ = 10,3).

Pb^{4+} tồn tại ở dạng phức $PbCl_6^{2-}$, $PbCl_5^-$ trong dung dịch HCl đặc.

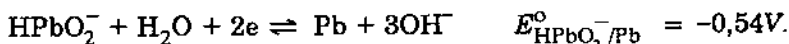
3. Tính chất oxi hóa - khử

Chỉ có tính khử. Trong môi trường axit :



$$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb \qquad E^o_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13V$$

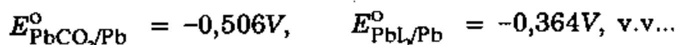
Trong môi trường kiềm :



$$HPbO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Pb + 3OH^- \qquad E^o_{HPbO_2^-/Pb} = -0,54V.$$

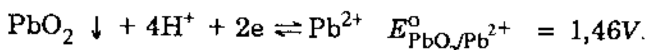
Chì tan dễ trong HNO_3, H_2SO_4 đặc nóng, tan chậm trong HCl đặc, HI đặc do tạo phức $PbCl_3^-$, PbI_4^{2-}.

Tính khử của chì tăng lên trong các dung dịch tạo được muối chì khó tan



$$E^o_{PbCO_3/Pb} = -0,506V, \qquad E^o_{PbI_2/Pb} = -0,364V, \text{ v.v...}$$

PbO_2 có tính oxi hóa mạnh. Trong môi trường axit :



$$PbO_2 \downarrow + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} \quad E^o_{PbO_2/Pb^{2+}} = 1,46V.$$

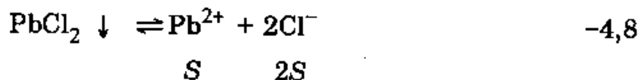
PbO_2 oxi hóa được HCl (khi đun nóng), SO_2, $H_2C_2O_4$, Mn^{2+}, $MnO(OH)_2$ (thành MnO_4^-).

Trong dung dịch kiềm PbO bị oxi hóa thành Pb_3O_4, Pb_2O_3 hoặc PbO_2. Trong dung dịch kiềm rất mạnh PbO bị oxi hóa mới đầu thành Pb_2O_3, Pb_3O_4 rồi PbO_3^{2-}.

4. Các hợp chất ít tan

Trừ các muối nitrat, axetat, peclorat, hầu hết các muối chì đều ít tan. Các muối halogenua đều ít tan : $PbCl_2$ (−4,8), $PbBr_2$ (−4,4), PbI_2 (−7,86).

Khi đun nóng độ tan các muối này tăng lên nhiều (ví dụ ở 25°C độ tan của $PbCl_2$ là 1 *gam* trong 100*g* nước ; ở 100°C tăng lên là 3,34*g*, của PbI_2 ở 25°C là 0,08*g*, ở 100°C là 0,44*g* trong 100*g* nước). Khi thêm KI vào dung dịch bão hòa của $PbCl_2$ thì có kết tủa PbI_2 màu vàng. Thực tế trong dung dịch bão hòa $PbCl_2$ ta có :



$$PbCl_2 \downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^- \qquad -4,8$$

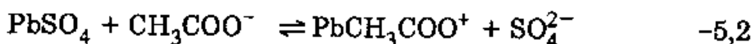
$$S \qquad 2S$$

$$S = \sqrt[3]{10^{-4,8}/4} = 1,6.10^{-2}M$$

Nếu thêm KI ví dụ 0,01*M* thì $C_{Pb^{2+}} . C^2_{I^-} = 1,6.10^{-6} > K_{sPbI_2}$.

$PbSO_4$ ít tan hơn PbI_2 ($\lg K_s = -7,7$). Độ tan của $PbSO_4$ là $1,4.10^{-4}M$, của PbI_2 là $1,3.10^{-3}M$, vì vậy để phát hiện chì trong dung dịch loãng nên tách chì ra dưới dạng $PbSO_4$ hơn là PbI_2.

$PbSO_4$ tan được trong dung dịch CH_3COO^- do tạo phức :



$$PbSO_4 + CH_3COO^- \rightleftharpoons PbCH_3COO^+ + SO_4^{2-} \qquad -5,2$$

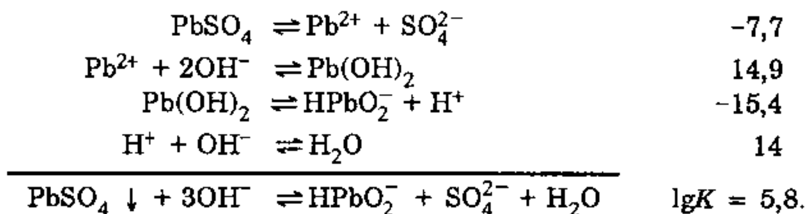
Độ tan của $PbSO_4$ trong dung dịch CH_3COO^- 1*M* là $2,5.10^{-3}M$.

Ở đây, $[PbCH_3COO^+] = [SO_4^{2-}] = 2,5.10^{-3}M$ và $[Pb^{2+}] \approx 8.10^{-6}M$. Nếu thêm tiếp vào dung dịch này ion SO_4^{2-} đến nồng

độ $10^{-1}M$ thì lại có kết tủa $PbSO_4$ xuất hiện trở lại. Nếu axit hóa dung dịch thì phức $PbCH_3COO^+$ bị phân hủy do tạo CH_3COOH ít phân li, nồng độ ion Pb^{2+} tăng lên và dẫn tới sự xuất hiện lại kết tủa $PbSO_4$.

Các muối ít tan nhất của chì là : $PbCrO_4$ màu vàng ($lgK_s = -13,7$) ; $Pb_3(PO_4)_2$ trắng ; PbS màu đen ($lgK_s = -26,6$).

Hầu hết các muối chì đều tan trong NaOH (trừ PbS). Chẳng hạn, $PbSO_4$ tan trong NaOH :



$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-} \qquad -7,7$$
$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2 \qquad 14,9$$
$$Pb(OH)_2 \rightleftharpoons HPbO_2^- + H^+ \qquad -15,4$$
$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad 14$$
$$PbSO_4\downarrow + 3OH^- \rightleftharpoons HPbO_2^- + SO_4^{2-} + H_2O \qquad lgK = 5,8.$$

(Khi có OH^- dư thì $HPbO_2^- \rightarrow PbO_2^{2-}$)

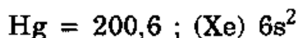
Dựa vào đây người ta phân biệt kết tủa sunfat chì và sunfat kiềm thổ bằng tác dụng của NaOH.

II–2. Phản ứng phát hiện ion Pb^{2+}

Phản ứng tạo thành $PbCl_2$ *và* PbI_2

HCl làm kết tủa Pb^{2+} dưới dạng $PbCl_2$ màu trắng. Kết tủa tan trong nước đun sôi, khi để nguội tạo thành vảy trắng (tinh thể). Nếu thêm vào dung dịch bão hòa $PbCl_2$ một ít KI thì sẽ có kết tủa vàng PbI_2 tan khi đun nóng, xuất hiện trở lại thành tinh thể óng ánh vàng khi để nguội. Cũng có thể thử lại Pb^{2+} trong dung dịch bão hòa bằng cách chuyển sang kết tủa $PbCrO_4$ màu vàng.

III – THỦY NGÂN



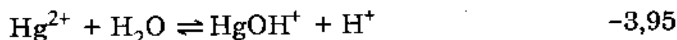
$$Hg = 200,6 \; ; \; (Xe)\; 6s^2$$

III–1. Tính chất chung

Thủy ngân có 2 trạng thái hóa trị : Hg(I) và Hg(II). Hg(I) tạo được các muối clorua ít tan trong nước thuộc về nhóm III. Hg(II) tạo được phức amin bền với NH_3 thuộc về nhóm V.

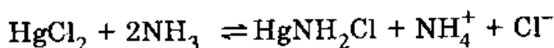
1. Tính chất axit – bazơ

Trong dung dịch nước, ion Hg^{2+} không màu, có phản ứng axit :



$$Hg^{2+} + H_2O \rightleftharpoons HgOH^+ + H^+ \qquad -3,95$$

pH của dung dịch Hg^{2+} $10^{-2}M$ là 3. Khi kiềm hóa dung dịch Hg^{2+} thì mới đầu có kết tủa muối bazơ (thuộc loại HgOHCl, $HgOHNO_3$, v.v...) và sau đó đến HgO màu vàng (hoặc đỏ khi đun nóng). Kết tủa tan trong các axit. Khi kiềm hóa bằng dung dịch NH_3 thì xuất hiện kết tủa trắng của hợp chất amiđo, chẳng hạn :



$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons HgNH_2Cl + NH_4^+ + Cl^-$$

Sau đó kết tủa tan trong NH_3 dư hoặc muối amoni do tạo thành phức với NH_3.

Khi kiềm hóa dung dịch Hg_2^{2+} thì xuất hiện kết tủa đen Hg (đen) và HgO. Không có HgOH tồn tại.

2. Tính chất tạo phức

Rất nhiều chất tạo được phức chất bền với ion Hg^{2+}, đa số có số phối trí cực đại n = 4. Các phức với sunfat, nitrat, florua ít bền.

Các phức với clorua, bromua, iođua, xianua, thioxianat, nitrit, thiosunfat, sunfit, axetat ; các phức amin $Hg(NH_3)_n^{2+}$ (n = 1 – 4, $\lg\beta_n$ = 8,86 ; 17,5 ; 18,5 ; 19,28), phức với EDTA, etilenđiamin đều bền.

Hg^{2+} cũng tạo được các hợp chất nội phức với nhiều thuốc thử hữu cơ : đithizon, natriđithiocacbamat, v.v...

3. Tính chất oxi hóa – khử

Ion thủy ngân Hg^{2+} có thể bị khử thành Hg_2^{2+} và sau đó đến Hg :



$$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+} \qquad E^o = 0,91V$$

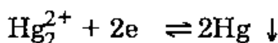


$$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg \qquad E^o = 0,79V$$

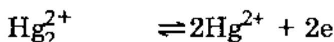
Hg hòa tan trong các axit oxi hóa như HNO_3, H_2SO_4 đặc nóng và I_2 (do tạo phức HgI_4^{2-} bền).

Ion Hg^{2+} bị khử dễ dàng bởi các kim loại, kể cả Cu, bởi Sn^{2+}, Fe^{2+}, v.v... $SnCl_2$ mới đầu khử Hg^{2+} thành calomen Hg_2Cl_2 màu trắng, sau đó đến Hg màu xám.

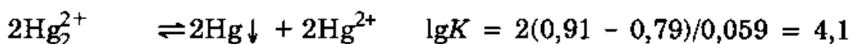
Các hợp chất của Hg_2^{2+} không bền. Ion Hg_2^{2+} có khuynh hướng tự oxi – hóa khử thành hợp chất tương ứng của Hg^{2+} và Hg kim loại :



$$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg \downarrow$$

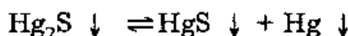


$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons 2Hg^{2+} + 2e$$

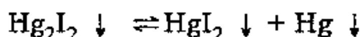


$$2Hg_2^{2+} \rightleftharpoons 2Hg\downarrow + 2Hg^{2+} \quad \lg K = 2(0,91 - 0,79)/0,059 = 4,1$$

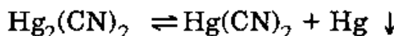
Trong dung dịch nước phản ứng này xảy ra chậm. Tuy vậy khi có quá trình tạo phức hay tạo hợp chất khó tan với ion Hg^{2+} thì phản ứng xảy ra nhanh hơn :



$$Hg_2S \downarrow \rightleftharpoons HgS \downarrow + Hg \downarrow$$



$$Hg_2I_2 \downarrow \rightleftharpoons HgI_2 \downarrow + Hg \downarrow$$

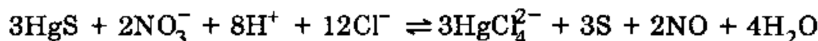


$$Hg_2(CN)_2 \rightleftharpoons Hg(CN)_2 + Hg \downarrow$$

Khi đun nóng calomen Hg_2Cl_2 trong dung dịch Cl^- dư sẽ chuyển thành phức $HgCl_4^{2-}$ và Hg.

4. Các hợp chất ít tan

Có nhiều hợp chất ít tan của Hg^{2+} : HgI_2 ($\lg K_s = -28,3$) màu đỏ ; $Hg(SCN)_2$ trắng ; HgS màu đen là hợp chất ít tan nhất của Hg^{2+} ($\lg K_s = -51,8$) không tan trong HCl đặc, HNO_3 loãng, nóng, tan trong hỗn hợp (HNO_3 + HCl) do tác dụng oxi hóa ion S^{2-} bởi NO_3^- đồng thời với sự tạo phức của Hg^{2+} với Cl^- :



$$3HgS + 2NO_3^- + 8H^+ + 12Cl^- \rightleftharpoons 3HgCl_4^{2-} + 3S + 2NO + 4H_2O$$

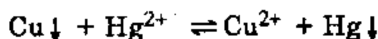
HgS tan một phần trong dung dịch Na_2S do tạo phức HgS_2^{2-} ($(NH_4)_2S$ cũng hòa tan được).

Khi cho H_2S lội qua dung dịch Hg^{2+} thì mới đầu có kết tủa trắng $Hg_2S_2Cl_2$ sau chuyển thành vàng rồi nâu và cuối cùng là đen của HgS.

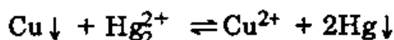
Hầu hết các hợp chất của Hg_2^{2+} đều ít tan trừ các muối nitrat, axetat và peclorat. Hg_2Cl_2 ít tan (−17,88) màu trắng, Hg_2Br_2 (−22,24), Hg_2I_2 (−28,35). Khi cho tác dụng với NH_3 thì Hg_2Cl_2 chuyển thành kết tủa $HgNH_2Cl$ và Hg đen.

III-2. Phản ứng phát hiện thuỷ ngân

1. Đồng khử được muối thuỷ ngân thành Hg kim loại



$$Cu\downarrow + Hg^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Hg\downarrow$$



$$Cu\downarrow + Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Hg\downarrow$$

Trên bề mặt lá đồng sạch sẽ xuất hiện vệt Hg tạo hỗn hống với đồng màu sáng trắng, biến mất khi đun nóng (do Hg bị thăng hoa).

Nếu trong dung dịch không có Ag^+ thì phản ứng này rất đặc trưng. As, Sb, Bi kết tủa rất chậm. Các kim loại quý cho kết tủa đen.

2. Phản ứng với $SnCl_2$

$SnCl_2$ khử Hg^{2+} mới đầu tạo thành calomen màu trắng và sau đó là Hg màu xám. Phản ứng thực hiện trong dung dịch axit yếu (pH < 7). Tránh các chất oxi hoá mạnh có thể oxi hoá Sn^{2+} thành Sn^{4+}. Tránh các ion tạo muối khó tan với Cl^- (Ag^+, Pb^{2+}). Phải dùng $SnCl_2$ mới chế.

3. Phản ứng với HCl (với ion Hg_2^{2+})

HCl làm kết tủa Hg_2^{2+} dưới dạng Hg_2Cl_2 màu trắng, hoá đen khi cho tác dụng với NH_3.

§5.2. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

I – PHẢN ỨNG CỦA ION Ag^+

1. Quan sát màu dung dịch, thử phản ứng với giấy quỳ và giấy chỉ thị vạn năng.

2. Tính chất của bạc hiđroxit

a) Lấy 1 giọt dung dịch $AgNO_3$, thêm 1 giọt NaOH 2*M*.

Quan sát màu kết tủa. Giải thích bằng phương trình phản ứng. Thêm tiếp 2 – 3 giọt NaOH nữa. Kết tủa có tan trong NaOH dư không ?

b) Li tâm lấy kết tủa. Rửa với nước. Thêm từng giọt HNO_3 2*M*. Kết luận. Thử suy luận tác dụng của kết tủa với HCl, H_2SO_4.

3. Tính chất của bạc clorua

Lấy 2 giọt $AgNO_3$. Thêm 3 giọt dung dịch HCl 2*M*. Li tâm tách lấy kết tủa, rửa với nước. Thêm ít nước và chia làm 3 phần.

a) Thêm từng giọt NH_3 2*M* vào phần một, cho đến tan hết kết tủa. Thêm từng giọt HNO_3 2*M*. Quan sát. Giải thích hiện tượng.

b) Thêm từng giọt HNO_3 2*M* vào phần hai rồi đun nóng. Kết tủa có tan không ?

c) Thêm 3 giọt HCl 12*M* vào phần ba. Đun nóng. Nhận xét khối lượng kết tủa có bị giảm đi không ? Li tâm, lấy nước lọc chuyển sang một ống nghiệm khác, thêm một thể tích nước. Quan sát, giải thích hiện tượng.

4. Tính chất của bạc cromat

a) Lấy 1 giọt dung dịch $AgNO_3$, thêm 2 giọt dung dịch K_2CrO_4. Quan sát màu kết tủa.

b) Li tâm, lấy kết tủa, thêm ít nước, chia làm 2 phần bằng nhau :

– Thêm từng giọt dung dịch NH_3 2*M* vào phần một cho đến dư. Quan sát hiện tượng.

– Thêm từng giọt HNO_3 2*M* vào phần hai. Lắc đều. Quan sát màu dung dịch. Giải thích.

II – PHẢN ỨNG CỦA ION Pb^{2+}

1. Quan sát màu của dung dịch, thử phản ứng với giấy quỳ và giấy chỉ thị vạn năng.

2. Tính chất của chì hidroxit

Lấy 5 giọt dung dịch $Pb(NO_3)_2$. Thêm từng giọt dung dịch NH_3 2*M* đến kết tủa hết. Nhận xét màu, dạng kết tủa thu được. Li tâm lấy kết tủa. Rửa với nước. Thêm ít nước và chia kết tủa làm 2 phần :

a) Thêm từng giọt HNO_3 vào phần một.

b) Thêm từng giọt NaOH 2*M* vào phần hai.

Kết luận về tính chất của chì hidroxit. Thử suy luận về phản ứng của chì hidroxit với HCl và H_2SO_4.

3. Tính chất của chì clorua

a) Lấy 2 giọt dung dịch $Pb(NO_3)_2$. Thêm 3 giọt HCl 2*M*. Li tâm lấy kết tủa. Thêm vào kết tủa 1 *ml* nước. Đun cách thủy 1 – 2 phút. Nhận xét kết tủa có tan không ?

b) Lấy nước trong ở trên kết tủa chia làm 2 phần.

Để yên phần một, quan sát dạng tinh thể xuất hiện lại khi nguội.

c) Trong phần hai thêm 2 giọt KI. Quan sát m... kết tủa xuất hiện. Đun cách thủy 2 phút. Để nguội. Quan sát màu dạng tinh thể xuất hiện trở lại.

4. Tính chất của chì sunfat

a) Lấy 1 giọt dung dịch $Pb(NO_3)_2$, thêm 2 giọt H_2SO_4 2*M*. Quan sát màu dạng kết tủa. Li tâm lấy kết tủa.

b) Thử tính tan của kết tủa trong NaOH 2*M*.

5. Tính chất của chì cromat

a) Lấy 1 giọt $Pb(NO_3)_2$. Thêm 2 giọt K_2CrO_4. Li tâm lấy kết tủa, thêm nước, chia làm 2 phần.

b) Ở phần một thử tính tan của kết tủa trong NaOH 2*M*. Ở phần hai thử tính tan trong HNO_3 (chú ý xem màu dung dịch).

III - PHẢN ỨNG CỦA ION Hg_2^{2+}

1. Quan sát màu, thử phản ứng của dung dịch với giấy quỳ và giấy chỉ thị vạn năng.

2. Tính chất của thủy ngân hiđroxit

a) Lấy 1 giọt $Hg_2(NO_3)_2$, thêm 1 giọt dung dịch NaOH 2*M* đến xuất hiện kết tủa. Quan sát màu kết tủa. Thêm tiếp vài giọt NaOH nữa. Kết tủa có thay đổi không ?

b) Li tâm lấy kết tủa. Thử tính tan của kết tủa trong NH_3 2*M* và trong HNO_3 2*M*. Kết luận.

3. Tính chất của thủy ngân (I) clorua

a) Lấy 1 giọt $Hg_2(NO_3)_2$, thêm 2 giọt HCl 2*M*. Li tâm lấy kết tủa. Quan sát màu kết tủa thu được.

b) Thêm 1 giọt NH_3 2*M*. Nhận xét sự thay đổi màu của kết tủa.

IV - HƯỚNG DẪN PHÂN TÍCH HỖN HỢP CÁC CATION NHÓM III

1. Hướng dẫn chung

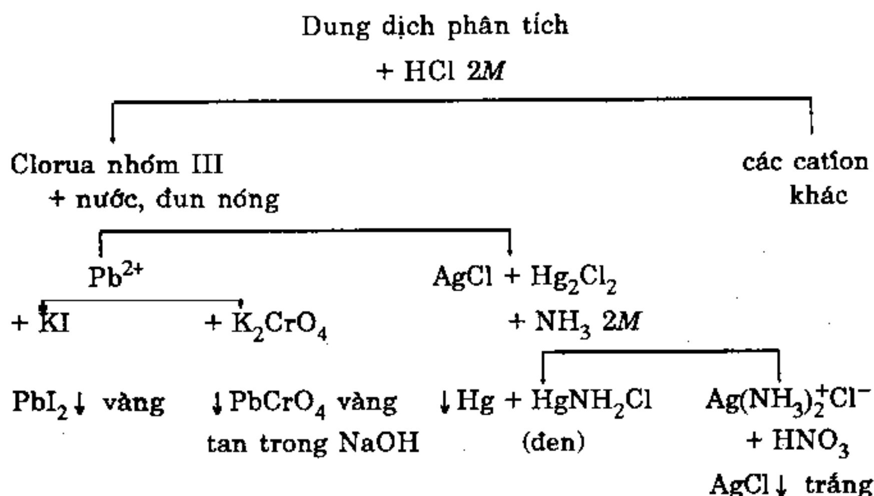
a) Tách nhóm III ra khỏi các nhóm cation khác bằng tác dụng của HCl.

b) $PbCl_2$ được tách ra khỏi các muối clorua nhóm III khi đun nóng với nước.

c) AgCl được tách bằng tác dụng của NH_3 sau đó làm kết tủa lại bằng HNO_3.

Hg_2Cl_2 được phát hiện bằng tác dụng của NH_3.

2. Sơ đồ phân tích



3. Quy trình phân tích

a) Tách các cation nhóm III :

Lấy 2 – 3 giọt dung dịch, thêm 3 giọt HCl 2*M*. Li tâm, tách lấy kết tủa.

b) Tách và tìm Pb^{2+} :

Thêm 1*ml* nước vào kết tủa thu được. Đun cách thủy độ 5 phút. Li tâm. Tách nước lọc ra khỏi kết tủa, chia nước lọc làm 2 phần. Tìm Pb^{2+} bằng KI hoặc K_2CrO_4.

c) Tách và tìm Ag^+, Hg_2^{2+} :

Thêm 3 giọt NH_3 2*M* vào kết tủa còn lại. Kết tủa hóa đen chứng tỏ có Hg_2^{2+}.

Li tâm. Axit hóa nước lọc thu được bằng 3 giọt HNO_3 2*M*. Kết tủa trắng AgCl xuất hiện chứng tỏ có Ag^+.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày các hiện tượng xảy ra khi nhỏ dần dung dịch NH_3 2N vào dung dịch $AgNO_3$. Có hiện tượng gì xảy ra khi axit hóa dung dịch thu được bằng HNO_3, bằng HCl ?

2. Viết các phương trình phản ứng xảy ra khi hòa tan AgCl trong NH_3 2*M* sau đó axit hóa dung dịch thu được bằng HNO_3.

3. Nhỏ chậm NaOH 2*M* vào dung dịch $AgNO_3$ thì có những quá trình nào xảy ra ? Có thể dùng những thuốc thử gì để hòa tan kết tủa thu được.

4. Cho biết những thuốc thử gì có thể dùng để hòa tan Ag_2CrO_4. Viết các phương trình phản ứng ion.

5. Kể các muối khó tan quan trọng của chì.

6. Nhỏ dần NaOH 2*M* vào dung dịch $Pb(CH_3COO)_2$ cho đến dư.

Có hiện tượng gì xảy ra ? Viết phương trình phản ứng ion.

7. Cho dung dịch $Pb(NO_3)_2$. Tìm ba phản ứng đặc trưng để nhận ra chì.

8. Cho HCl vào dung dịch $Pb(CH_3COO)_2$. Lấy kết tủa thu được cho tan trong nước nóng. Thêm KI vào dung dịch thu được. Có gì xảy ra ? Giải thích.

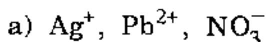
9. Cho NaOH vào dung dịch $Hg_2(NO_3)_2$. Có hiện tượng gì xảy ra ?

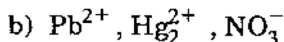
10. Cho dần NH_3 vào dung dịch $Hg_2(NO_3)_2$ cho đến dư. Có hiện tượng gì xảy ra ?

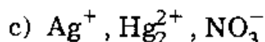
11. Nhỏ 1 giọt $Hg_2(NO_3)_2$ lên 1 lá đồng đã đánh sạch. Có hiện tượng gì xảy ra ?

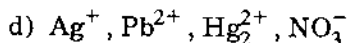
12. Cho 1 giọt $SnCl_2$ vào dung dịch $Hg_2(NO_3)_2$. Có gì xảy ra ?

13. Lập sơ đồ phân tích các hỗn hợp cation sau :


a) Ag^+, Pb^{2+}, NO_3^-


b) Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, NO_3^-


c) Ag^+, Hg_2^{2+}, NO_3^-


d) Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, NO_3^-

14. Tìm cách nhận biết bạc trong dung dịch $AgNO_3$ có lẫn NH_3 dư.

15. Tìm cách nhận biết chì trong hỗn hợp $PbSO_4$ và $BaSO_4$.

16. Thêm dần dung dịch $K_2Cr_2O_7$ vào dung dịch chứa $Ba(CH_3COO)_2$ và $Pb(CH_3COO)_2$. Có hiện tượng gì xảy ra ?

Viết phương trình phản ứng. Thêm NaOH dư vào hỗn hợp thu được. Có gì xảy ra ?

17. Hãy tìm cách nhận biết các cation kim loại có trong hỗn hợp gồm Ag^+, H^+, Pb^{2+}, Ba^{2+}, NO_3^-.

Được phép dùng các thuốc thử : $NaCH_3COO$; $K_2Cr_2O_7$; HCl ; NaOH.

18. Có thể chỉ dùng một thuốc thử duy nhất để phân biệt các dung dịch : $Pb(CH_3COO)_2$; $AgNO_3$; $Ba(NO_3)_2$.

Hãy kể tên các thuốc thử đó và viết các phương trình phản ứng để giải thích.

19. Cho K_2CrO_4 dư vào dung dịch A chứa Ag^+, Pb^{2+}, Ba^{2+}, NO_3^-. Lọc lấy kết tủa 1 và cho tác dụng với NaOH dư được dung dịch 1 và kết tủa 2. Cho HNO_3 tác dụng với dung dịch 1 và kết tủa 2. Trình bày các hiện tượng xảy ra, viết các phương trình phản ứng ion.

20. Dung dịch B gồm $Ca(NO_3)_2$ và $Pb(CH_3COO)_2$.

Cho Na_2SO_4 dư vào dung dịch B. Lọc lấy kết tủa đem cho phản ứng với NaOH dư. Trình bày hiện tượng xảy ra và làm thế nào để xác nhận sự có mặt của các sản phẩm phản ứng cuối cùng.

Chương 6

CÁC CATION KIM LOẠI TẠO ĐƯỢC HIĐROXIT TAN TRONG NaOH DƯ (NHÓM CATION IV) Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb (III), Sb (V), (các ion của As, Be, Ga, In, Tl, Ge).

Hầu hết các nguyên tố nhóm cation IV nằm trong các phân nhóm phụ của bảng tuần hoàn.

	I		II		III		IV		V		VI		VII	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	Li		Be		B		C			N		O		
2	Na		Mg		Al		Si			P		S		
3		Cu	Ca	Zn	Sc	Ga	Ti	Ge	V	As	Cr	Se	Mn	
4		Ag	Sr	Cd	Y	In	Zr	Sn	Nb	Sb	Mo	Te	Tc	
5		Au	Ba	Hg	ĐH	Tl	Hf	Pb	Ta	Bi	W	Po	Re	
6					Ac		Th		Pa		U			

Tính axit tăng dần theo chiều mũi tên.

Be, Zn, Al chỉ có một trạng thái oxi hóa : Be^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}. Hiđroxit của chúng có tính lưỡng tính, trong dung dịch có thể tồn tại cả cation và anion.

Ga, In, Tl có hai trạng thái oxi hóa : + 1 và + 3, trong đó chỉ hiđroxit kim loại hóa trị 3 có tính lưỡng tính. Tl (III) hiđroxit có tính axit. Ge, Sn, Pb có hai trạng thái hóa trị : II và IV, trong đó hiđroxit của kim loại hóa trị IV có tính axit. Crom có các trạng thái oxi hóa : + 2, + 3 và + 6. Hiđroxit của Cr(III) có tính lưỡng tính, của Cr(VI) có tính axit. As, Sb có 3 trạng thái oxi hóa : – 3, + 3 và + 5. Hiđroxit của Sb (III) có tính lưỡng tính. Hiđroxit của As(V) và Sb(V) có tính axit .

Trong dung dịch As tồn tại chủ yếu ở dạng anion AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-} (hoặc AsO_2^{-}) vì vậy As có thể được phát hiện bằng các phản ứng với các anion đó và chúng tôi sẽ trình bày tính chất của As trong phần tính chất các anion.

§6.1. TÍNH CHẤT CỦA CÁC CATION NHÓM IV

I – KẼM

$$Zn = 65,38 \ ; \ (Ar)\ 4s^2\ 3d^{10}$$

I-1. Tính chất chung

Kẽm nằm sát trên Cd trong phân nhóm phụ nhóm II, vì vậy Zn có tính chất giống Cd nhưng hơi axit hơn.

Trong dung dịch kẽm tồn tại dưới dạng cation Zn^{2+} và anion zincat ZnO_2^{2-}.

1. Tính chất axit – bazơ

Dung dịch nước của ion Zn^{2+} không màu, có phản ứng axit yếu :



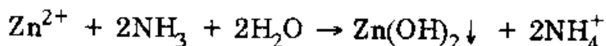
$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+ \qquad -8,96$$

pH của dung dịch Zn^{2+} 0,01*M* bằng 5,5.

Khi kiềm hóa dung dịch Zn^{2+} 0,1*M* thì đến pH = 6 sẽ có kết tủa trắng $Zn(OH)_2$ tan trong kiềm dư ở pH ≈ 14 cho ion ZnO_2^{2-} không màu.

Thực tế, để làm kết tủa được $Zn(OH)_2$ từ dung dịch Zn^{2+} 0,1*M* thì $C_{OH^-} > \sqrt{K_s/C_{Zn^{2+}}} = \sqrt{10^{-17}/10^{-1}} = 10^{-8}$ hay pH > 6

Khi kiềm hóa dung dịch Zn^{2+} bằng NH_3 thì mới đầu có kết tủa trắng hiđroxit và sau đó kết tủa tan do tạo phức amin $Zn(NH_3)_4^{2+}$.



$$Zn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$



$$Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ + 2NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} + 2H_2O$$

2. Tính chất tạo phức

Zn^{2+} tạo được nhiều phức chất khác nhau :

Phức ít bền : phức với axetat, clorua, florua, thioxianat, tatrat.

Phức tương đối bền với oxalat ($\lg\beta_{1-3}$ = 4,85 ; 7,55 ; 8,34), xitrat ($HXit^{3-}$), sunfoxalixilat, axetylaxeton, etilenđiamin, amoniac ($\lg\beta_{1-4}$ = 2,18 ; 4,43 ; 6,74 ; 8,70).

Phức rất bền với EDTA ($\lg\beta_{ZnY^{2-}}$ = 16,7), CN^- ($\lg\beta_{2-4}$ = 11,07 ; 16,05 ; 19,66).

Zn^{2+} tạo hợp chất nội phức có màu với nhiều thuốc thử hữu cơ được dùng trong định lượng trắc quang Zn^{2+} : o-phenantrolin, PAN (1 – (2 – piriđin azo), 2 – naphtol), murexit, đithizon, α,α' – đipiriđin, v.v...

3. Tính chất oxi hóa – khử

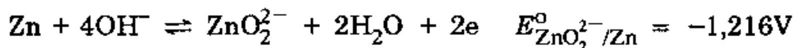
Kẽm có tính khử mạnh.

Trong môi trường axit :



$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e \qquad E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$$

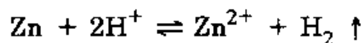
Trong môi trường kiềm :



$$Zn + 4OH^- \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \qquad E^o_{ZnO_2^{2-}/Zn} = -1,216V$$

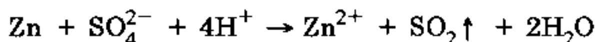
Kẽm tác dụng được với các axit :

Zn thật nguyên chất tan rất chậm trong HCl và H_2SO_4 loãng. Kẽm thương mại chứa tạp chất (Cu, Cd, Pb ...) tan nhanh trong các axit trên do có hình thành trên bề mặt kim loại các cặp pin Cu – Zn ; Cd – Zn, trong đó Zn đóng vai trò Catot.

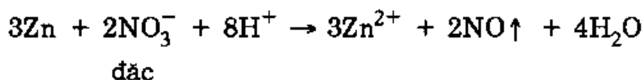


$$Zn + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2\uparrow$$

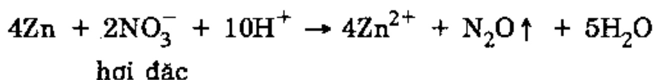
Kẽm dễ tan trong HNO_3 và H_2SO_4 đặc, nóng



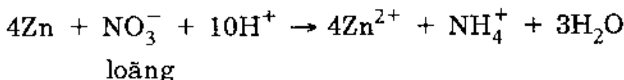
$$Zn + SO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow Zn^{2+} + SO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$3Zn + \underset{\text{đặc}}{2NO_3^-} + 8H^+ \rightarrow 3Zn^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$



$$4Zn + \underset{\text{hơi đặc}}{2NO_3^-} + 10H^+ \rightarrow 4Zn^{2+} + N_2O\uparrow + 5H_2O$$

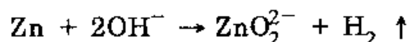


$$4Zn + NO_3^- + 10H^+ \rightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$$

loãng

Thực tế khi cho HNO_3 tác dụng với kẽm ta sẽ được nhiều sản phẩm khử khác nhau của HNO_3. Tùy theo nồng độ axit, nhiệt độ, mà một trong các sản phẩm khử HNO_3 sẽ chiếm ưu thế.

Kẽm tác dụng với kiềm :



$$Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + H_2 \uparrow$$

Trong môi trường bazơ yếu, kẽm không phản ứng vì có hình thành lớp oxit bảo vệ ít tan.

Người ta thường nạp Zn trong các cột khử (chẳng hạn để khử Fe^{3+} thành Fe^{2+}). Đôi khi dùng dưới dạng hỗn hống để dùng trong các trường hợp phải có chất khử mạnh (ví dụ, khử Cr^{3+} thành Cr^{2+}, V^{3+} thành V^{2+}).

4. Hợp chất ít tan

Zn^{2+} tạo được nhiều hợp chất ít tan : hiđroxit, cacbonat, oxalat, xianua, photphat, asenat, borat. ZnS màu trắng, ít tan nhất trong số các muối khó tan của kẽm $\lg K_s = -21,6$ (dạng β) và $-23,8$ (dạng α).

ZnS kết tủa được ngay cả trong môi trường axit.

Có thể làm kết tủa Zn^{2+} bằng H_2S. Thực tế, điều kiện để có kết tủa ZnS là :

$$C_{S^{2-}} > K_{s(ZnS)}/C_{Zn^{2+}} \qquad (1)$$

Mặt khác, từ các cân bằng phân li của H_2S ta có :

$$[H^+]^2[S^{2-}] = K_1K_2[H_2S]$$

nên
$$[H^+] = \sqrt{K_1K_2[H_2S]/[S^{2-}]} \qquad (2)$$

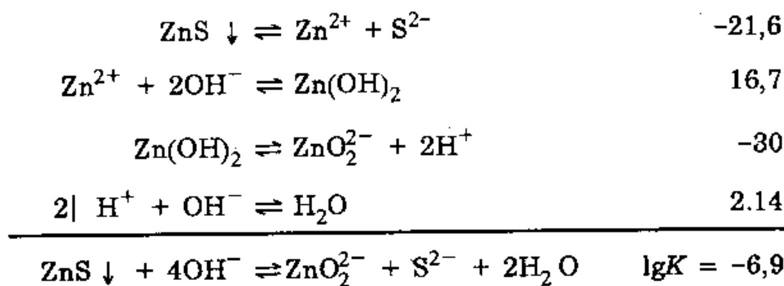
Tổ hợp (1) và (2) sẽ tính được điều kiện độ axit tối đa có thể thiết lập để có kết tủa ZnS tách ra.

$$C_{H^+} < \sqrt{\frac{K_1K_2}{K_{sZnS}} C_{Zn^{2+}} \cdot C_{H_2S}} \qquad (3)$$

Trong dung dịch bão hòa H_2S $C_{H_2S} = 0,1M$ và nếu coi $C_{Zn^{2+}} = 0,01M$ ta có thể tính ra $C_{H^+} < 10^{-0,65}$ hay pH > 0,65.

Bằng cách điều chỉnh pH thích hợp có thể tách Zn^{2+} ra khỏi nhiều ion khác. Chẳng hạn, ở pH < 0,5 có thể tách hoàn toàn Cd^{2+} dưới dạng kết tủa CdS ($C_{Cd^{2+}}$ còn lại > $10^{-6}M$) trong khi đó Zn^{2+} vẫn được giữ lại trong dung dịch. Ở pH ≈ 2,5 có thể làm kết tủa hoàn toàn Zn^{2+} dưới dạng ZnS còn Mn^{2+} vẫn ở lại trong dung dịch, v.v...

ZnS tan trong axit mạnh : $ZnS\downarrow + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2S\uparrow$ (lgK = −1,8 − (−3,9)) ; không tan trong axit axetic ; tan ít trong kiềm



$$ZnS\downarrow \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-} \qquad -21,6$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \qquad 16,7$$

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 2H^+ \qquad -30$$

$$2|\ H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad 2.14$$

$$ZnS\downarrow + 4OH^- \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + S^{2-} + 2H_2O \qquad lgK = -6,9$$

Trong dung dịch NaOH 1*M*, độ tan của ZnS khoảng $10^{-3}M$.

Một số muối khó tan khác có ý nghĩa phân tích như kẽm feroxianua $K_2Zn[Fe(CN)_6]$ ($lgK_s = -95$) màu trắng, ít tan trong dung dịch axit yếu, thường được áp dụng trong chuẩn độ thể tích Zn^{2+}. Kết tủa $ZnNH_4PO_4$ (tương tự $MgNH_4PO_4$) là tinh thể trắng, tan trong axit, kiềm và amoniac.

I-2. Phản ứng phát hiện ion Zn^{2+}

1. Phản ứng với $K_4[Fe(CN)_6]$

Ion Zn^{2+} tạo với ion $Fe(CN)_6^{4-}$ kết tủa trắng $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$:



$$3Zn^{2+} + 2Fe(CN)_6^{4-} + 2K^+ \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow.$$

Phản ứng phải được thực hiện trong môi trường có pH ≤ 7, ở pH cao hơn thì kết tủa tan.

Nên tránh dùng dư thuốc thử vì sẽ tạo ra muối $Zn_2[Fe(CN)_6]$ có độ tan lớn hơn.

Các ion cản trở phản ứng như Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, v.v... phải được tách trước.

2. Phản ứng với amoni mecurithioxianat $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Ion $Hg(SCN)_4^{2-}$ tạo với ion Zn^{2+} kết tủa trắng $Zn[Hg(SCN)_4]$. Thuốc thử cũng phản ứng với ion Cu^{2+} cho kết tủa xanh lục $Cu[Hg(SCN)_4]$, với ion Co^{2+} cho kết tủa xanh đậm $Co[Hg(SCN)_4]$, với Cd^{2+} cho kết tủa trắng.

Khi có mặt của Zn^{2+} và Cu^{2+} thì sẽ được kết tủa của tinh thể hỗn hợp $CuZn[Hg(SCN)_4]$ có màu tím, đen hoặc xanh đậm tùy theo tỉ lệ của Zn^{2+}/Cu^{2+}.

3. Phản ứng với H_2S. Trong trường hợp không có ion cản trở, có thể kiểm tra sự có mặt của Zn^{2+} bằng phản ứng với H_2S : ở pH > 0,65 có kết tủa ZnS màu trắng.

II – NHÔM

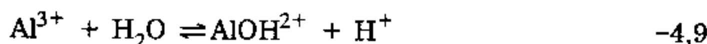
$$Al = 26{,}98 \ ; \ (Ne) \ 3s^2 3p$$

II–1. Tính chất chung

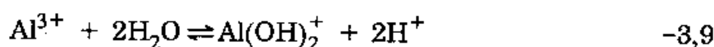
Trong dung dịch nước, nhôm chỉ có một trạng thái oxi hóa + III tồn tại dưới dạng cation Al^{3+} hoặc anion aluminat AlO_2^- không màu.

1. Tính chất axit – bazơ

Dung dịch nước của Al^{3+} có phản ứng axit yếu :

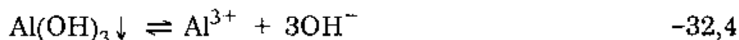


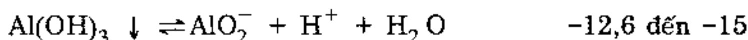
$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+ \qquad -4{,}9$$



$$Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + 2H^+ \qquad -3{,}9$$

pH của dung dịch Al^{3+} 0,1M ≈ 3. Nhôm hiđroxit có tính chất lưỡng tính rõ rệt :


$$Al(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^- \qquad -32,4$$


$$Al(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons AlO_2^- + H^+ + H_2O \qquad -12,6 \text{ đến } -15$$

2. Tính chất tạo phức

Al^{3+} có khả năng tạo phức với nhiều chất, đặc biệt là các chất hữu cơ có nhóm hiđroxit như xitrat, oxalat, tatrat, alizarin, aluminon. Phức với EDTA khá bền ($\lg\beta$ = 16,1).

Trong số các phức chất vô cơ, quan trọng hơn cả là phức với F^- $\lg\beta_{1-6}$ = 6,1 ; 11,1 ; 15 ; 17,8 ; 19,4 và 19,8. Các phức với sunfat, hiđrophotphat $H_2PO_4^-$ ít bền hơn.

3. Tính chất oxi hóa – khử

Nhôm có tính khử mạnh $E^o_{Al^{3+}/Al} = -1,66V$. Nhôm khử được hầu hết các ion kim loại nặng thành kim loại tương ứng (Ag, Cu, Sn, Cd, Sb, Hg, v.v ...).

Tuy vậy ở pH = 5 – 11, Al bị bao phủ bởi lớp oxit bảo vệ ngăn cản hoạt động của nó.

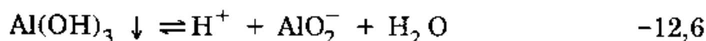
4. Hợp chất ít tan

Có một số hợp chất ít tan của nhôm có ý nghĩa phân tích là nhôm hiđroxit, nhôm photphat $AlPO_4$, nhôm oxinat $Al(Ox)_3$ (tan được trong clorofom).

$Na_3[AlF_6]$, $Al[AlF_6]$, $AlAsO_4$ cũng đều ít tan.

Kết tủa $Al(OH)_3$ bắt đầu xuất hiện ở pH = 4 ($C_{Al^{3+}} = 0,01M$) và hòa tan thành AlO_2^- ở pH ≈ 10 – 13. Kết tủa $Al(OH)_3$ dễ tạo thành ở trạng thái keo, song sẽ bị muối rất nhanh khi đun nóng trong dung dịch kiềm.

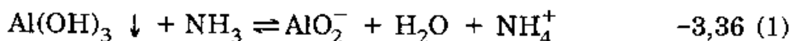
Các axit vô cơ và nhiều axit hữu cơ hòa tan nhôm hiđroxit dễ dàng. Ion NH_4^+ là axit quá yếu không hòa tan được $Al(OH)_3$ và NH_3 là bazơ yếu nên cũng hòa tan $Al(OH)_3$ không đáng kể :



$$Al(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons H^+ + AlO_2^- + H_2O \qquad -12,6$$



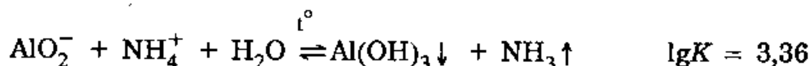
$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \qquad 9,24$$



$$Al(OH)_3 \downarrow + NH_3 \rightleftharpoons AlO_2^- + H_2O + NH_4^+ \qquad -3,36 \ (1)$$

Độ tan của $Al(OH)_3$ trong dung dịch NH_3 0,1*M* vào khoảng $7.10^{-3}M$. Vì vậy không thể dùng NH_3 đặc để làm kết tủa hoàn toàn nhôm dưới dạng hiđroxit.

Khi cho ion AlO_2^- tác dụng với các axit rất yếu (NH_4^+, $CO_2 + H_2O$ ...) thì sẽ có kết tủa nhôm hiđroxit xuất hiện. Chẳng hạn, khi đun nóng $NaAlO_2$ với NH_4Cl dư :



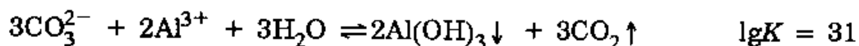
$$AlO_2^- + NH_4^+ + H_2O \overset{t^o}{\rightleftharpoons} Al(OH)_3\downarrow + NH_3\uparrow \qquad \lg K = 3,36$$

hoặc khi cho CO_2 lội qua dung dịch $NaAlO_2$:



$$AlO_2^- + CO_2\uparrow + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow + HCO_3^- \qquad \lg K = 6,2.$$

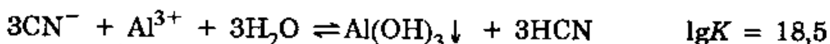
Ion Al^{3+} phản ứng với các dung dịch cacbonat, sunfua, xianua kiềm hoặc amoni sinh ra kết tủa hiđroxit, mà không tạo thành các muối tương ứng.



$$3CO_3^{2-} + 2Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow \qquad \lg K = 31$$

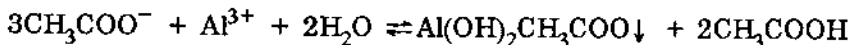


$$3S^{2-} + 2Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow \qquad \lg K = 40$$



$$3CN^- + Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow + 3HCN \qquad \lg K = 18,5$$

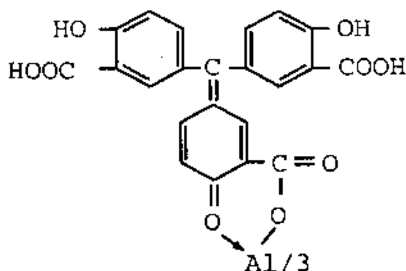
Các hằng số cân bằng khá lớn, phản ứng xảy ra hoàn toàn. Natri axetat tạo được kết tủa muối bazơ của nhôm.



$$3CH_3COO^- + Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2CH_3COO\downarrow + 2CH_3COOH$$

II-2. Phản ứng phát hiện nhôm

1. Aluminon (axit aurin tricacboxylic) tạo với ion Al^{3+} trong môi trường axit yếu (pH = 4 – 5) hợp chất nội phức màu đỏ :



Tùy nồng độ Al^{3+} mà sẽ có kết tủa hoặc dung dịch màu đỏ.

Khi nồng độ Al^{3+} quá bé thì phải làm thí nghiệm trắng (so sánh màu của dung dịch nhận được với màu của thuốc thử và dung dịch đệm lấy với lượng như trong thí nghiệm đã tiến hành).

Độ nhạy : 10^{-4} *ion – g/l*. Phổ hấp thụ λ_{max} = 515 *nm* ;

$$\varepsilon_{515} \approx 2{,}4 \cdot 10^4.$$

Chú ý :

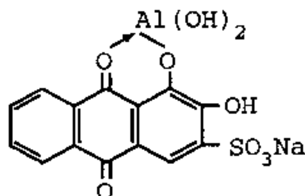
a) Các chất oxi hóa mạnh như CrO_4^{2-} phá hủy sơn tạo thành ở pH = 4–5.

b) Một số ion có màu riêng như Cu^{2+}, Co^{2+}, VO_2^+ cản trở phản ứng.

c) Một số ion cho màu khá đậm với thuốc thử, ví dụ Be^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Ga^{3+}, Sc^{3+}, một số ion cho màu yếu hơn, ví dụ Bi^{3+}, Cr^{3+}, Hg^{2+}, VO^{2+}, Zr(IV), Th(IV), Mo(VI), v.v...

d) Khi có các ion cản trở có thể tách Al^{3+} dưới dạng aluminat AlO_2^- bằng NaOH. Cũng có thể dùng $K_4[Fe(CN)_6]$ để làm kết tủa các ion khác (nhôm feroxinua tan).

2. Alizarin đỏ S cũng tạo với ion Al^{3+} muối nội phức màu đỏ.



Ảnh hưởng cản trở của các ion khác cũng tương tự như trong trường hợp dùng thuốc thử aluminon.

III - CROM

$$Cr = 52,0 \; ; \; (Ar)\ 3d^5\ 4s^1$$

III–1. Tính chất chung

Crom nằm trong phân nhóm phụ của nhóm VI của bảng tuần hoàn, crom có các trạng thái hóa trị +II, +III và +VI.

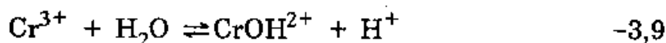
Ion cromơ Cr^{2+} màu xanh lục, có tính khử rất mạnh, thực tế không bền trong dung dịch nước.

Các muối Cr(III) bền, đóng vai trò quan trọng trong thực hành phân tích.

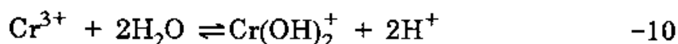
Cr(VI) tồn tại dưới dạng các muối cromat (CrO_4^{2-}) và đicromat ($Cr_2O_7^{2-}$).

1. Tính chất axit – bazơ

Ion crom (III) Cr^{3+}, $CrOH^{2+}$ màu xanh ve hoặc tím. Dung dịch nước của Cr^{3+} có phản ứng axit yếu :



$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{2+} + H^+ \qquad -3,9$$



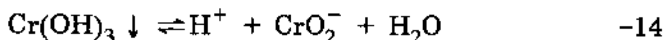
$$Cr^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_2^+ + 2H^+ \qquad -10$$

pH của dung dịch Cr^{3+} 0,1*M* bằng 2,5.

Hiđroxit $Cr(OH)_3$ có tính lưỡng tính :



$$Cr(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3OH^- \qquad -3,0$$



$$Cr(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons H^+ + CrO_2^- + H_2O \qquad -14$$

(mặc dầu tính axit là vô cùng yếu).

Trong dung dịch nước axit cromic H_2CrO_4 là một axit mạnh (nấc 1) và là axit yếu (nấc 2) :

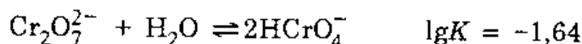


$$H_2CrO_4 \rightleftharpoons H^+ + HCrO_4^- \qquad pK_1 = -0,08$$

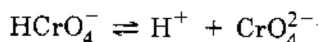


$$HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-} \qquad pK_2 = 6,5$$

Dung dịch $Cr_2O_7^{2-}$ có phản ứng axit :



$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \qquad lgK = -1,64$$



$$HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-}$$

2. Tính chất tạo phức

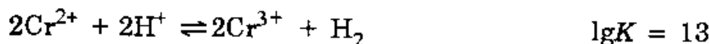
Cr^{3+} tạo được các phức clorua $CrCl_2^+$, $CrCl^{2+}$ ít bền.

Các phức với sunfat tương đối bền. Các phức với oxalat, xitrat, xianua, EDTA khá bền. Đa số các cân bằng tạo phức của Cr^{3+} thường thiết lập chậm.

3. Tính chất oxi hóa - khử

Crom là một kim loại có tính khử mạnh ($E^o_{Cr^{3+}/Cr} = -0,74V$). Trong không khí crom bị bao phủ bởi một lớp oxit bảo vệ ngăn không cho kim loại lại bị ăn mòn tiếp tục. Kim loại có tính thụ động trong HNO_3.

Ion Cr^{2+} có tính khử mạnh ($E^o_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = -0,41V$). Nó bị oxi hóa nhanh trong không khí, phản ứng chậm với ion H^+ :

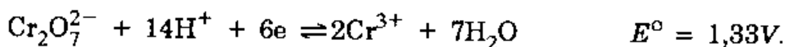


$$2Cr^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + H_2 \qquad lgK = 13$$

Phản ứng xảy ra nhanh khi có chất xúc tác (Pt). Cr^{2+} khử được hầu hết các chất oxi hóa khác ClO_4^-, NO_3^-, Sn^{2+}, v.v...).

Ion Cr^{3+} bị Zn hoặc hỗn hống kẽm khử trong môi trường axit thành Cr^{2+}.

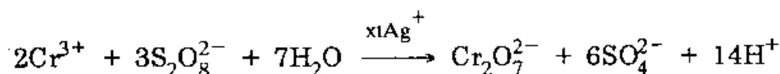
Ion $Cr_2O_7^{2-}$ có tính oxi hóa mạnh trong môi trường axit.



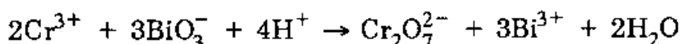
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^o = 1,33V.$$

Ở pH = 4 - 5 phản ứng oxi hóa xảy ra rất chậm.

Ion CrO_4^{2-} chỉ bị khử bởi các chất khử rất mạnh. Cr^{3+} chỉ bị oxi hóa trong môi trường axit bởi các chất oxi hóa rất mạnh (MnO_4^-, $S_2O_8^{2-}$, BiO_3^- v.v..) :

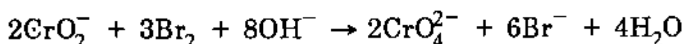


$$2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 7H_2O \xrightarrow{xt\,Ag^+} Cr_2O_7^{2-} + 6SO_4^{2-} + 14H^+$$

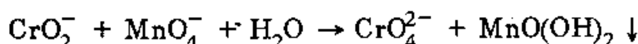


$$2Cr^{3+} + 3BiO_3^- + 4H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 3Bi^{3+} + 2H_2O$$

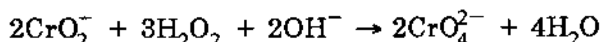
Trong môi trường kiềm, ion CrO_2^- bị oxi hóa dễ dàng (bởi H_2O_2, Cl_2, Br_2, PbO_2, Na_2O_2, v.v...) thành CrO_4^{2-} màu vàng.



$$2CrO_2^- + 3Br_2 + 8OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + 4H_2O$$



$$CrO_2^- + MnO_4^- + H_2O \rightarrow CrO_4^{2-} + MnO(OH)_2 \downarrow$$



$$2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

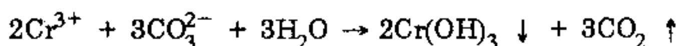
4. Hợp chất ít tan

Cr^{3+} tạo được các hợp chất ít tan $Cr(OH)_3$, $CrPO_4$, $CrAsO_4$, v.v... Cr(VI) tạo được một số hợp chất ít tan quan trọng trong hóa học phân tích : Ag_2CrO_4 đỏ gạch ($\lg K_s$ = −11,89), $Ag_2Cr_2O_7$ (−6,7), $BaCrO_4$ (−9,9), $PbCrO_4$ vàng (−13,7), $SrCrO_4$ vàng (−4,6), các cromat Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}, Tl^+ cũng ít tan.

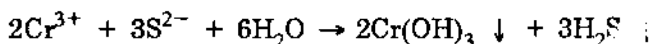
$Cr(OH)_3$ bắt đầu kết tủa (từ dung dịch 0,01*M*) ở pH ≈ 5 và tan trong kiềm dư ở pH ≈ 12,5, tạo thành ion cromit CrO_2^- màu xanh ve.

Các cromit kim loại kiềm đều dễ tan trong nước nhưng các cromit magie, kẽm, mangan, sắt đều khó tan, vì vậy nếu cho kiềm dư tác dụng với dung dịch Cr^{3+} khi có mặt Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} thì crom sẽ tách hoàn toàn hoặc một phần dưới dạng kết tủa cromit của các kim loại đó.

Tương tự nhôm, các cacbonat, sunfua kiềm tạo với ion Cr^{3+} kết tủa hiđroxit màu lục thẫm.



$$2Cr^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$$

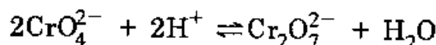


$$2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3H_2S$$

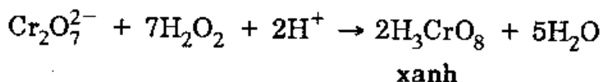
CH_3COONa không làm kết tủa ion Cr^{3+} vì tạo với Cr^{3+} phức chất tan, bền.

III–2. Phản ứng phát hiện crom

Oxi hóa ion CrO_2^- *bởi* H_2O_2 trong môi trường kiềm sẽ được ion CrO_4^{2-} màu vàng đặc trưng. Để kiểm tra sự có mặt của CrO_4^{2-} có thể cho tác dụng với $AgNO_3$ trong môi trường trung tính hoặc axit yếu để tạo thành kết tủa Ag_2CrO_4 màu đỏ gạch hoặc oxi hóa bằng H_2O_2 khi có rượu amylic trong môi trường H_2SO_4, để tạo thành H_3CrO_8 màu xanh :

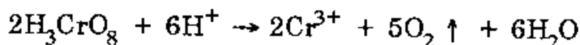


$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$



$$Cr_2O_7^{2-} + 7H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow \underset{\text{xanh}}{2H_3CrO_8} + 5H_2O$$

H_3CrO_8 không bền, bị phân hủy nhanh thành Cr^{3+} màu lục :



$$2H_3CrO_8 + 6H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 5O_2\uparrow + 6H_2O$$

Tuy vậy, H_3CrO_8 bền trong rượu amylic, trong một số este.

Để phát hiện lượng ít của ion CrO_4^{2-} có thể dùng thuốc thử điphenylcacbazit trong môi trường H_2SO_4 0,1*M*. Phức chất tạo thành có màu tím.

IV – THIẾC

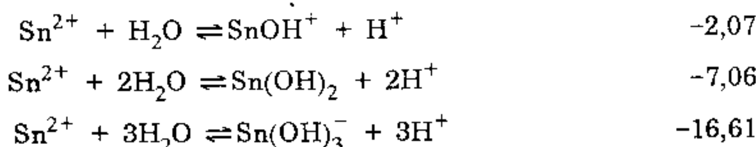
$$Sn = 118 \ ; (Kr)\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$$

Thiếc ở nhóm IV của bảng tuần hoàn cùng với Ge và Pb. Tính chất gần giống Ge. Có 2 trạng thái hóa trị Sn^{II} và Sn^{IV}. Hiđroxit và sunfua có tính chất lưỡng tính. Ion Sn^{4+} thực tế không tồn tại trong các dung dịch HCl và H_2SO_4, nó có mặt dưới dạng ion phức $SnCl_6^{2-}$, $SnSO_4^{2+}$.

IV–1. Tính chất chung

1. Tính chất axit – bazơ

Dung dịch Sn^{2+} có phản ứng axit :

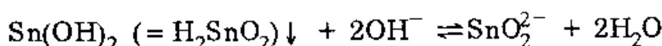


$$Sn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons SnOH^+ + H^+ \qquad -2{,}07$$

$$Sn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_2 + 2H^+ \qquad -7{,}06$$

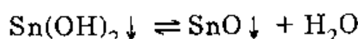
$$Sn^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_3^- + 3H^+ \qquad -16{,}61$$

Thiếc (II) hiđroxit $Sn(OH)_2$ màu trắng có tính lưỡng tính bắt đầu tách ra (từ dung dịch $10^{-2}M$) ở pH = 1,7 (khi không có chất tạo phức) và hòa tan trong kiềm dư ở pH ⩾ 13 cho ta stanit SnO_2^{2-} không màu :



$$Sn(OH)_2\ (= H_2SnO_2)\downarrow + 2OH^- \rightleftharpoons SnO_2^{2-} + 2H_2O$$

$Sn(OH)_2$ có thể bị mất nước tạo thành SnO màu đen :



$$Sn(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons SnO\downarrow + H_2O$$

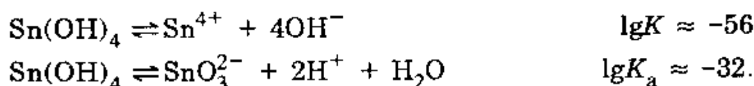
Các dung dịch stanit để lâu tạo thành SnO màu đen :



$$SnO_2^{2-} + H_2O = SnO\downarrow + 2OH^-$$

Khi cho kiềm tác dụng với dung dịch Sn(II) có thể xuất hiện kết tủa muối bazơ, ví dụ SnOHCl, trước khi tạo thành $Sn(OH)_2$.

Thiếc (IV) hiđroxit $Sn(OH)_4$ có tính lưỡng tính hơi axit :



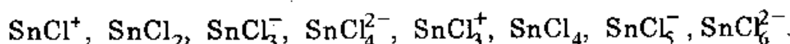
$$Sn(OH)_4 \rightleftharpoons Sn^{4+} + 4OH^- \qquad \lg K \approx -56$$

$$Sn(OH)_4 \rightleftharpoons SnO_3^{2-} + 2H^+ + H_2O \qquad \lg K_a \approx -32.$$

Cation Sn^{4+} chỉ tồn tại trong môi trường rất axit. Ở pH = 0,5 khi không có chất tạo phức (trong môi trường HNO_3 hoặc $HClO_4$) đã xuất hiện kết tủa hiđroxit màu trắng. Kết tủa mới tách ra thường được gọi là axit α – stanic tan dễ dàng trong axit và trong kiềm (ngay từ pH = 9) khi để lắng hoặc đun nóng thì kết tủa chuyển thành axit β – stanic, H_2SnO_3 khó tan trong HCl và trong NaOH.

2. Tính chất tạo phức

Sn^{2+} và Sn^{4+} đều tạo được các phức cloro ít bền :



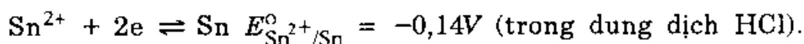
$SnCl^+$, $SnCl_2$, $SnCl_3^-$, $SnCl_4^{2-}$, $SnCl_3^+$, $SnCl_4$, $SnCl_5^-$, $SnCl_6^{2-}$.

Phức oxalat của Sn^{2+} và Sn^{4+} đều rất bền. Phức florua của Sn(IV) bền đến mức Al và Zn không khử được Sn(IV) thành Sn.

Phức thio của Sn(IV) SnS_3^{2-} khá bền, vì vậy sunfua của Sn(IV) tan dễ trong các sunfua kiềm.

3. Tính chất oxi hóa – khử

Thiếc có tính khử mạnh

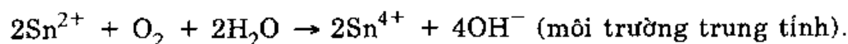


$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$ $E^{o}_{Sn^{2+}/Sn} = -0,14V$ (trong dung dịch HCl).

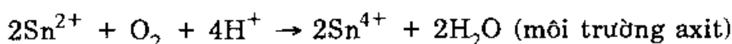
Thiếc tan chậm trong HCl, dễ tan trong HNO_3 tạo thành axit stanic H_2SnO_3 ít tan, màu trắng.

Các kim loại hoạt động hơn như Al, Zn khử Sn^{2+} thành Sn. Ion Sn^{2+} có tính khử mạnh. Trong HCl 1*M* $E^{o}_{Sn^{IV}/Sn^{II}} = 0,138V$.

Trong không khí các muối stanơ Sn(II) không bền, bị oxi hóa chậm thành Sn(IV).



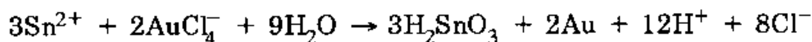
$2Sn^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Sn^{4+} + 4OH^-$ (môi trường trung tính).



$2Sn^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Sn^{4+} + 2H_2O$ (môi trường axit)

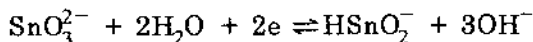
Để tránh sự oxi hóa người ta thường phải thêm ít Sn kim loại vào dung dịch muối Sn(II).

Trong dung dịch axit $SnCl_2$ khử được Fe^{3+} thành Fe^{2+}, Hg(II), Au(III) và As(III) thành kim loại tương ứng. Chẳng hạn,



$3Sn^{2+} + 2AuCl_4^- + 9H_2O \rightarrow 3H_2SnO_3 + 2Au + 12H^+ + 8Cl^-$

Trong môi trường kiềm ion stanit SnO_2^{2-} cũng là chất khử mạnh :

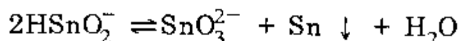


$$SnO_3^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons HSnO_2^- + 3OH^-$$

$$E^{o}_{SnO_3^{2-}/HSnO_2^-} = -0,96V$$

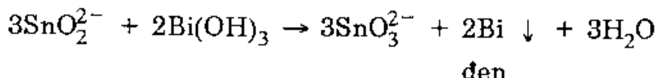
Dung dịch stanit bị không khí oxi hóa thành stanat.

Dung dịch $HSnO_2^-$ ít bền, tự oxi hóa – khử thành SnO_3^{2-} và Sn.



$$2HSnO_2^- \rightleftharpoons SnO_3^{2-} + Sn \downarrow + H_2O$$

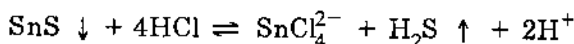
Dung dịch $HSnO_2^-$ khử Bi (III) thành Bi màu đen.



$$3SnO_2^{2-} + 2Bi(OH)_3 \rightarrow 3SnO_3^{2-} + \underset{\text{đen}}{2Bi \downarrow} + 3H_2O$$

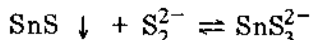
4. Hợp chất ít tan

SnS ($\lg K_s = -25$) màu nâu, ít tan trong HCl loãng, tan dễ trong HCl đặc (> 5N) tạo thành phức cloro của Sn(II)



$$SnS \downarrow + 4HCl \rightleftharpoons SnCl_4^{2-} + H_2S \uparrow + 2H^+$$

tan ít trong kiềm, tan dễ trong polisunfua kiềm tạo thành phức thio của Sn(IV) :

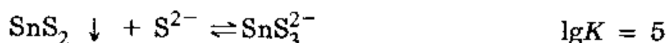


$$SnS \downarrow + S_2^{2-} \rightleftharpoons SnS_3^{2-}$$

SnS_2 màu vàng, kết tủa được trong môi trường HCl 2*N*, tan trong HCl đặc tạo thành phức cloro $SnCl_6^{2-}$, tan trong dung dịch kiềm (kể cả NH_3) và sunfua kiềm :



$$SnS_2 \downarrow + OH^- \rightleftharpoons SnS_2OH^- \qquad \lg K = 0,2$$

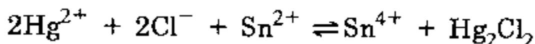


$$SnS_2 \downarrow + S^{2-} \rightleftharpoons SnS_3^{2-} \qquad \lg K = 5$$

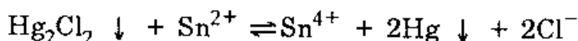
IV-2. Phản ứng phát hiện Sn^{2+}

1. Dung dịch $HgCl_2$

Dung dịch $HgCl_2$ bị ion Sn^{2+} khử thành Hg_2Cl_2 ít tan màu trắng và khi có dư Sn^{2+} thì tạo thành Hg màu xám đen :



$$2Hg^{2+} + 2Cl^- + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + Hg_2Cl_2$$



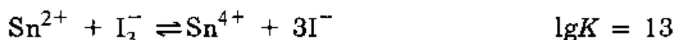
$$Hg_2Cl_2 \downarrow + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Hg \downarrow + 2Cl^-$$

Chú ý rằng, Sn^{2+} cũng khử được các hợp chất của As(III), Ag^+, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} v.v... tạo thành kim loại tương ứng.

– Trong dung dịch HCl ion Sn^{2+} khử xanh metilen và làm nó mất màu. Sn^{2+} khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} và có thể nhận ra ion Fe^{2+} do tạo được kết tủa đỏ với đimetylglioxim.

2. Dung dịch iot – hồ tinh bột (có màu xanh của phức tạo thành bởi ion I_3^- và hồ tinh bột).

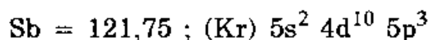
Ion Sn^{2+} khử I_3^- thành I^- và làm mất màu xanh của dung dịch iot – hồ tinh bột.



$$Sn^{2+} + I_3^- \rightleftharpoons Sn^{4+} + 3I^- \qquad \lg K = 13$$

Phản ứng này có thể dùng để phát hiện ion Sn^{4+}. Muốn vậy, mới đầu dùng sắt bột để khử ion Sn^{4+} thành Sn^{2+} (môi trường HCl). Sau đó cho dung dịch iot – hồ tinh bột vào. Dung dịch sẽ mất màu khi có thiếc.

V – ANTIMON



$$Sb = 121,75 \ ; \ (Kr)\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^3$$

Antimon cùng với asen ở nhóm V của bảng hệ thống tuần hoàn, nó có các trạng thái hóa trị –III, +III và +V.

H_3Sb có tính chất gần giống H_3As, ít bền. Vì vậy các trạng thái hóa trị chủ yếu của antimon là +III và +V.

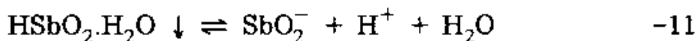
V–1. Tính chất chung

1. Tính chất axit – bazơ

a) Antimon (III) hiđroxit $Sb(OH)_3$ hoặc $HSbO_2.H_2O$ kết tủa màu trắng, có tính lưỡng tính :

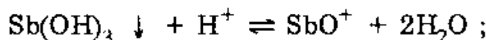


$$Sb(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons Sb^{3+} + 3OH^- \qquad -41,5$$



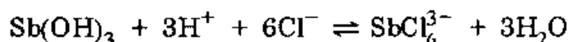
$$HSbO_2.H_2O \downarrow \rightleftharpoons SbO_2^- + H^+ + H_2O \qquad -11$$

Trong môi trường $HClO_4$, hiđroxit $Sb(OH)_3$ tan rất ít tạo thành ion antimonyl SbO^+



$$Sb(OH)_3 \downarrow + H^+ \rightleftharpoons SbO^+ + 2H_2O \ ;$$

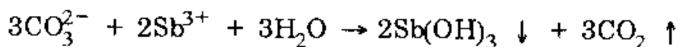
Trong HCl loãng tạo thành antimonyl clorua SbOCl ít tan, trong HCl đặc tạo thành phức chất $SbCl_6^{3-}$



$$Sb(OH)_3 + 3H^+ + 6Cl^- \rightleftharpoons SbCl_6^{3-} + 3H_2O$$

Trong môi trường kiềm (pH > 9) Sb (III) tồn tại ở dạng anion SbO_2^- không màu.

Các cacbonat kiềm tạo kết tủa hiđroxit với ion Sb^{3+}

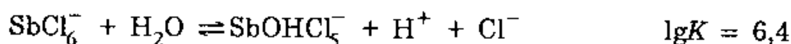


$$3CO_3^{2-} + 2Sb^{3+} + 3H_2O \rightarrow 2Sb(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$$

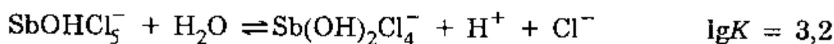
$Sb(OH)_3$ tan trong hiđroxit kiềm dư, tan ít trong Na_2CO_3 và không tan trong NH_4OH và $(NH_4)_2CO_3$.

b) Antimon (V) hiđroxit có tính axit rõ, H_3SbO_4 hoặc $HSbO_3$ ít tan ngay cả trong HNO_3 đặc. Trong HCl tạo thành kết tủa màu trắng SbO_2Cl, trong HCl rất đặc tạo thành phức $SbCl_6^-$.

Phức này bị thủy phân rất mạnh :



$$SbCl_6^- + H_2O \rightleftharpoons SbOHCl_5^- + H^+ + Cl^- \qquad \lg K = 6{,}4$$



$$SbOHCl_5^- + H_2O \rightleftharpoons Sb(OH)_2Cl_4^- + H^+ + Cl^- \qquad \lg K = 3{,}2$$

Vì vậy chỉ cần pha loãng dung dịch $SbCl_6^-$ đã có kết tủa SbO_2Cl xuất hiện.

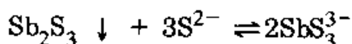
Trong dung dịch kiềm mạnh xuất hiện các anion $Sb(OH)_6^-$, SbO_3^- và có cả các ion phức nhiều nhân $Sb_3O_{10}^{5-}$, $Sb_4O_{13}^{6-}$ v.v...

Tuy vậy, cần chú ý là khi để lâu và nhất là khi đun nóng thì Sb(V) hiđroxit khó tan trong axit và trong kiềm.

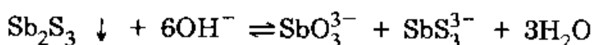
2. Tính chất tạo phức

Thường gặp các phức chất của Sb(III) và Sb(V) với Cl^- $SbCl_6^{3-}$, $SbCl_6^-$, các phức của SbO^+ với tatrat, oxalat, F^-.

Phức thio của Sb(III) SbS_3^{3-}, SbS_2^-, $SbOS^-$ và của Sb(V) SbS_4^{3-}, SbO_3S^{3-} khá bền, do đó antimon sunfua Sb_2S_3 và Sb_2S_5 tan được trong sunfua kiềm và bazơ kiềm.

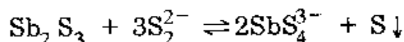


$$Sb_2S_3 \downarrow + 3S^{2-} \rightleftharpoons 2SbS_3^{3-}$$



$$Sb_2S_3 \downarrow + 6OH^- \rightleftharpoons SbO_3^{3-} + SbS_3^{3-} + 3H_2O$$

Trong $(NH_4)_2S_2$, Sb_2S_3 bị oxi hóa và sau đó thành phức thio của Sb(V).

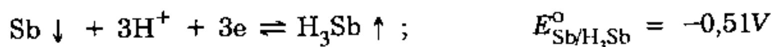


$$Sb_2S_3 + 3S_2^{2-} \rightleftharpoons 2SbS_4^{3-} + S\downarrow$$

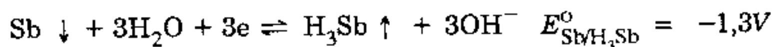
Các phức chất của Sb(V) với F^- rất bền. Có thể dùng F^- để ngăn ngừa sự tạo thành kết tủa hiđroxit và sunfua Sb(V).

3. Tính chất oxi hóa – khử

a) Antimon có thể bị khử thành antimon hiđrua trong môi trường axit cũng như trong môi trường kiềm



$$Sb\downarrow + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons H_3Sb\uparrow ; \qquad E^o_{Sb/H_3Sb} = -0,51V$$



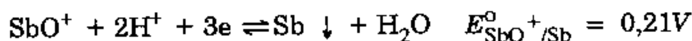
$$Sb\downarrow + 3H_2O + 3e \rightleftharpoons H_3Sb\uparrow + 3OH^- \quad E^o_{Sb/H_3Sb} = -1,3V$$

b) Sb^{3+} có thể bị khử thành Sb :



$$Sb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sb\downarrow \qquad E^o_{Sb^{3+}/Sb} = 0,10V$$

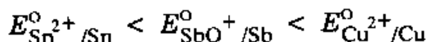
hoặc



$$SbO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Sb\downarrow + H_2O \quad E^o_{SbO^+/Sb} = 0,21V$$

Thế phụ thuộc nồng độ và bản chất của các axit có mặt.

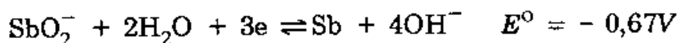
Bởi vì



$$E^o_{Sn^{2+}/Sn} < E^o_{SbO^+/Sb} < E^o_{Cu^{2+}/Cu}$$

nên thiếc khử được Sb(III) thành Sb kim loại, còn đồng không khử được. Sb không tác dụng với HCl. Nó phản ứng với HNO_3 tạo thành $HSbO_3$ ít tan.

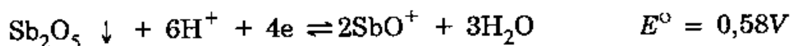
Trong môi trường kiềm :



$$SbO_2^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons Sb + 4OH^- \quad E^o = -0,67V$$

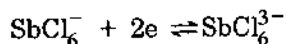
c) Sb(III) có thể bị oxi hóa thành Sb(V).

Trong môi trường axit :



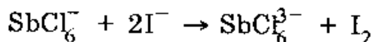
$$Sb_2O_5\downarrow + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O \qquad E^o = 0,58V$$

hoặc



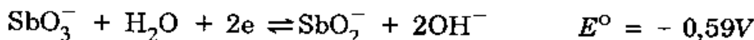
$$SbCl_6^- + 2e \rightleftharpoons SbCl_6^{3-}$$

Ví dụ : KI khử được $SbCl_6^-$



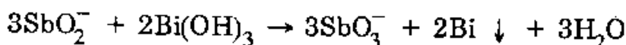
$$SbCl_6^- + 2I^- \rightarrow SbCl_6^{3-} + I_2$$

Trong môi trường kiềm :



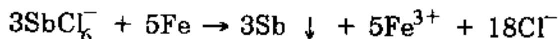
$$SbO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons SbO_2^- + 2OH^- \qquad E^o = -0,59V$$

SbO_2^- khử được Bi(III), As(III), Hg(II), Ag(I) thành kim loại tương ứng.



$$3SbO_2^- + 2Bi(OH)_3 \rightarrow 3SbO_3^- + 2Bi\downarrow + 3H_2O$$

Nhôm, sắt, kẽm đều khử được Sb(V) đến Sb kim loại :

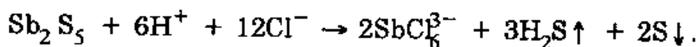


$$3SbCl_6^- + 5Fe \rightarrow 3Sb\downarrow + 5Fe^{3+} + 18Cl^-$$

4. Hợp chất ít tan

Các sunfua có màu đặc trưng, rất ít tan, Sb_2S_3 (–58,5) có màu thay đổi tùy theo kích thước hạt : màu vàng da cam ở trạng thái keo, khi kết tủa ở nóng trong môi trường HCl 3N có thể có màu đen. Khi thêm chậm từng giọt dung dịch $Na_2S_2O_3$ vào dung dịch $SbCl_3$ và đun sôi thì có kết tủa đỏ Sb_2OS_2 xuất hiện. Sb_2S_3 tan chậm trong dung dịch HCl đặc nóng, tan trong kiềm (pH > 10), trong amoni sunfua, kiềm sunfua. Kết tủa SbI_3 màu đỏ.

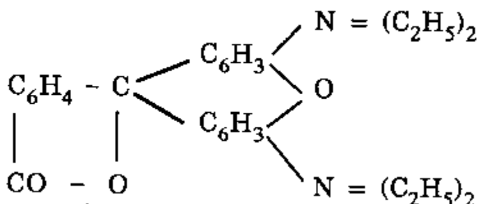
Sb_2S_5 màu da cam, tính chất giống Sb_2S_3. Trong dung dịch HCl đặc Sb_2S_5 hòa tan, đồng thời Sb(V) bị khử thành Sb(III).



$$Sb_2S_5 + 6H^+ + 12Cl^- \rightarrow 2SbCl_6^{3-} + 3H_2S\uparrow + 2S\downarrow.$$

V-2. Phản ứng phát hiện antimon

1. Rozamin B



Trong môi trường HCl, rozamin B tạo được với Sb(V) hợp chất $SbCl_6^-HR^+$ màu tím, chiết được bởi benzen. Ga(III), Tl(III) Au(III), Fe(III) cản trở phản ứng.

2. Thiếc (lá) khử được các ion antimon thành kim loại

Phản ứng ít nhạy và không đặc trưng. Nhiều nguyên tố cản trở phản ứng : (Bi(III), Ag(I), Hg(II), Hg(I)).

VI – BERILI

$$Be = 9,01 \; ; (He)\; 2s^2$$

Berili ở phân nhóm chính nhóm II và ở chu kì 2 trong bảng tuần hoàn, do đó về tính chất nó gần giống Mg và Al.

Trong dung dịch có thể gặp các ion Be^{2+}, BeO_2H^-, BeO_2^{2-}, Be_2OH^+, $Be_3(OH)_3^{3-}$.

Be là kim loại có tính khử mạnh ($E^o_{Be^{2+}/Be} = -1,85V$). Be^{2+} tạo được các hợp chất ít tan : $BeNH_4PO_4$ ($\lg K_s = -19,7$), $Be_3(PO_4)_2$ ($\lg K_s = -37,7$), BeF_2 ($\lg K_s = -4,3$).

Be^{2+} tạo được các phức chất với oxalat, xitrat, sunfoxali – xilat, florua, axetylaxeton.

Phản ứng đặc trưng thường được dùng để nhận biết berili là morin, thuốc thử tạo với ion Be^{2+} (trong dung dịch kiềm) huỳnh quang màu vàng. Cũng có thể thực hiện phản ứng với axetylaxeton $CH_3COCH_2COCH_3$, tạo được kết tủa trắng tinh thể $Be(C_5H_7O_2)_2$.

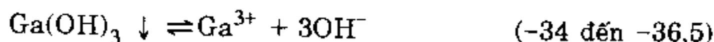
VII – GALI – INDI

$$Ga = 69,72,\; (Ar)\; 3d^{10}\, 4s^2 4p \; ; \; In = 114,82,\; (Ar)\; 4d^{10}\, 5s^2\, 5p$$

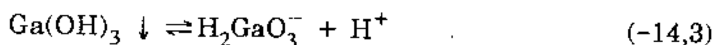
Gali và inđi thuộc phân nhóm phụ nhóm III bảng tuần hoàn Menđeleep. Gali có tính chất gần giống Al và Zn, In gần giống Al và Cd.

Trong dung dịch nước tồn tại các ion Ga^{3+}, In^{3+}, $H_2GaO_3^-$, $HGaO_3^{2-}$, $H_2InO_3^-$ không màu.

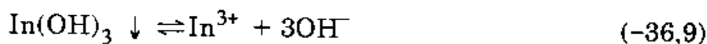
Các hiđroxit $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$ màu trắng có tính chất lưỡng tính :



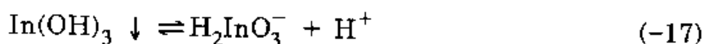
$$Ga(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons Ga^{3+} + 3OH^- \qquad (-34 \text{ đến } -36,5)$$



$$Ga(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons H_2GaO_3^- + H^+ \qquad (-14,3)$$



$$In(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons In^{3+} + 3OH^- \qquad (-36,9)$$



$$In(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons H_2InO_3^- + H^+ \qquad (-17)$$

$Ga(OH)_3$ bắt đầu kết tủa ở pH = 3 (từ dung dịch Ga^{3+} 0,01*M*) và tan trong kiềm dư ở pH = 8–9. $In(OH)_3$ bắt đầu kết tủa ở pH = 2,5 và tan lại trong dung dịch kiềm đặc (pH = 14).

Ga, In có tính khử mạnh ($E^o_{Ga^{3+}/Ga} = -0,563V$)

($E^o_{In^{3+}/In} = -0,3V$)

In^{3+} cũng có thể bị khử thành In^+ ($E^o_{In^{3+}/In^+} = -0,40V$)

Ga^{3+}, In^{3+} tạo được feroxianua, sunfua ít tan.

Ga^{3+} và In^{3+} tạo các phức chất với axetylaxeton, EDTA, Cl^-, F^-.

Có các phức của In^{3+} với $C_2O_4^{2-}$; CH_3COO^- ; SCN^- ; Br^-

Ga^{3+} tạo với thuốc thử rozamin B trong dung dịch HCl hợp chất $GaCl_4^-RH^+$ màu tím chiết được bởi benzen.

Chú ý : Tl^{3+} có tính chất gần giống các ion Ga^{3+}, In^{3+}. Nhưng Tl^+ tạo được kết tủa clorua ít tan, vì vậy Tl thường được xếp vào nhóm 3 cùng với Ag^+ (tạo clorua ít tan).

VIII – GEMANI

$$Ge = 72,59 \ ; \ (Ar)3d^{10}4s^24p$$

Ge nằm trong phân nhóm chính nhóm IV của bảng tuần hoàn, nằm trung gian giữa Sn và As nhưng gần với Sn hơn. Nó có các trạng thái oxi hóa : Ge^{4-}, Ge^{2+}, Ge^{4+}.

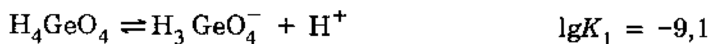
Hiđrua H_4Ge là chất khí phân hủy thành Ge ở 360°C.

Hiđroxit $Ge(OH)_2$ đỏ da cam, GeO màu nâu đen là những hợp chất lưỡng tính, tan trong HCl, tan trong kiềm cho GeO_2^{2-} màu đỏ dễ bị oxi hóa ở không khí.

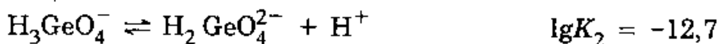
GeS tan trong HCl, trong sunfua kiềm và $(NH_4)_2S$.

Ge^{2+} tạo phức cloro, tatrat.

Ge(IV) axit hơn Sn(IV), không có cation tồn tại. Người ta gặp các anion $H_3GeO_4^-$, $H_2GeO_4^{2-}$, $HGe_5O_{11}^-$, $Ge_5O_{11}^{2-}$. Gemani (IV) hiđroxit có tính axit :



$$H_4GeO_4 \rightleftharpoons H_3GeO_4^- + H^+ \qquad \lg K_1 = -9,1$$



$$H_3GeO_4^- \rightleftharpoons H_2GeO_4^{2-} + H^+ \qquad \lg K_2 = -12,7$$

tan trong kiềm dư, tan được trong HCl do tạo phức cloro.

Ge khử được Hg^{2+} nhưng không khử được đồng ($E^o_{Ge^{2+}/Ge} = 0,23V$).

Ge^{2+} có tính khử, bị oxi hóa ngay trong không khí.

Ge(IV) tạo phức với Cl^-, oxalat, F^-, S^{2-}.

Ge(IV) tạo *axit dị đa* màu vàng $H_8Ge(Mo_2O_7)_6$ với $(NH_4)_2MoO_4$. Axit này oxi hóa được benziđin thành xanh benziđin và tạo thành đồng thời xanh molipđic.

§6.2. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

I – PHẢN ỨNG CỦA ION Zn^{2+}

1. Quan sát màu dung dịch

2. Tính chất của kẽm hidroxit

a) Lấy 3 giọt dung dịch $ZnSO_4$. Thêm 1 giọt NaOH 2*M*. Quan sát. Thêm tiếp từng giọt NaOH 2*M*. Quan sát hiện tượng. Viết phương trình phản ứng.

b) Lấy 3 giọt dung dịch $ZnSO_4$. Thêm 1 giọt dung dịch NH_3 2*M*. Quan sát. Thêm tiếp từng giọt NH_3 2*M*. Quan sát. Giải thích.

Lấy 3 giọt dung dịch $ZnSO_4$. Thêm 1 giọt NaOH 2*M*. Thêm tiếp từng giọt dung dịch NH_4Cl. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

3. Tính chất của kẽm sunfua

a) Lấy 3 giọt dung dịch $ZnSO_4$. Thêm 1 giọt dung dịch Na_2S. Quan sát màu dạng kết tủa thu được. Li tâm lấy kết tủa. Chia kết tủa làm hai phần.

b) Thêm vào phần 1 từng giọt HCl 2*M*. Đun nóng.

c) Thêm vào phần 2 từng giọt CH_3COOH 2*M*.

Quan sát hiện tượng. Giải thích.

4. Tác dụng với $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$

a) Lấy 1 giọt dung dịch $ZnSO_4$. Thêm giọt nước, 1 giọt thuốc thử. Quan sát màu, dạng kết tủa.

b) Lấy 1 giọt dung dịch $ZnSO_4$, 1 giọt dung dịch $CuSO_4$, 1 giọt dung dịch thuốc thử. Quan sát màu, dạng kết tủa. Giải thích.

5. Tác dụng với $K_4[Fe(CN)_6]$

Lấy 1 giọt dung dịch $ZnSO_4$. Thêm 1 giọt $K_4[Fe(CN)_6]$. Quan sát màu kết tủa, viết phương trình phản ứng.

Thử tính tan của kết tủa trong HCl 2*M*, NaOH 2*M*.

II – PHẢN ỨNG CỦA ION Al^{3+}

1. Quan sát màu dung dịch

2. Tính chất của nhôm hidroxit

a) Lấy 5 giọt dung dịch $Al(NO_3)_3$. Thêm 1 giọt dung dịch NaOH 2*M*. Quan sát màu dung dịch, dạng kết tủa xuất hiện.

Thêm tiếp từng giọt dung dịch NaOH 2*M* nữa, vừa thêm vừa lắc đều dung dịch. Quan sát, giải thích hiện tượng.

b) Lấy dung dịch thu được trong thí nghiệm 2a), thêm 0,5*ml* dung dịch NH_4Cl 2*M*. Đun cách thủy vài phút. Quan sát màu sắc, dạng kết tủa xuất hiện.

c) Lấy 3 giọt dung dịch $Al(NO_3)_3$. Vừa thêm từng giọt dung dịch NH_3 2*M* vừa lắc đều cho đến dư. Quan sát xem kết tủa có tan trong dung dịch NH_3 không ?

Thêm từng giọt HCl 2*M* cho đến khi kết tủa tan.

Kết luận về tính chất của nhôm hiđroxit.

3. Tác dụng với aluminon

Nhỏ 1 giọt $Al(NO_3)_3$ vào 1 lỗ trên tấm sứ nhỏ giọt. Thêm 1 giọt aluminon, 2 giọt dung dịch đệm axetat. Đợi vài phút. So sánh màu xuất hiện với màu của dung dịch trong thí nghiệm đối chứng gồm 1 giọt aluminon, 2 giọt dung dịch đệm.

III – PHẢN ỨNG CỦA ION Cr^{3+}

1. Quan sát màu dung dịch

2. Tính chất của crom hiđroxit

a) Lấy 2 giọt dung dịch $Cr(NO_3)_3$. Thêm 2 giọt dung dịch NH_3 2*M*. Quan sát màu kết tủa. Thêm tiếp từng giọt dung dịch NH_3. Kết tủa có tan không ?

b) Thêm tiếp từng giọt HCl 2*M* cho đến tan kết tủa.

c) Lấy 3 giọt dung dịch $Cr(NO_3)_3$. Thêm 1 giọt NaOH 2*M*. Quan sát kết tủa xuất hiện. Thêm tiếp từng giọt NaOH 2*M* cho đến tan kết tủa.

d) Đun nóng cách thủy dung dịch thu được trong thí nghiệm 2c) trong vài ba phút. Có gì xảy ra ?

3. Oxi hóa Cr^{3+}

a) Lấy 2 giọt dung dịch $Cr(NO_3)_3$. Thêm từng giọt dung dịch NaOH 2*M* đến tan kết tủa vừa xuất hiện. Thêm 1 giọt dung

dịch H_2O_2. Đun cách thủy vài phút. Quan sát màu dung dịch thu được.

b) Lấy 2 giọt dung dịch thu được trong thí nghiệm 3a).

Thêm 0,5*ml* rượu amylic. Thêm 1 giọt H_2SO_4 đặc. Lắc đều. Quan sát màu của lớp rượu amylic.

c) Lấy 1 giọt dung dịch thu được trong thí nghiệm 3a).

Thêm 1 giọt H_2SO_4 đặc, 1 giọt dung dịch điphenylcacbazit. Quan sát màu dung dịch thu được.

IV - PHẢN ỨNG CỦA CÁC ION CỦA THIẾC

1. Quan sát màu dung dịch

2. Tính chất của thiếc (II) hiđroxit

a) Lấy 2 giọt dung dịch $SnCl_2$. Thêm từng giọt dung dịch NaOH 2*M*. Quan sát màu, dạng kết tủa xuất hiện. Thêm từng giọt dung dịch NaOH đến tan kết tủa. Giải thích hiện tượng.

b) Lấy 2 giọt dung dịch $SnCl_2$. Thêm 2 giọt dung dịch NH_3 2*M*. Thêm tiếp từng giọt HCl 2*M*. Quan sát hiện tượng.

3. Tính chất của thiếc (II) sunfua

a) Lấy 3 giọt dung dịch $SnCl_2$, thêm từng giọt dung dịch Na_2S. Quan sát màu kết tủa xuất hiện. Kết tủa có tan trong dung dịch Na_2S dư không ?

b) Li tâm, lấy kết tủa, thêm ít nước, chia làm 2 phần. Thử tính tan của kết tủa trong HCl 2*M* và trong NaOH 2*M*.

4. Tính chất của thiếc (IV) hiđroxit và thiếc (IV) sunfua

Lặp lại các thí nghiệm 2 và 3 với $SnCl_4$.

5. Khử Sn^{4+} thành Sn^{2+} và phản ứng khử của ion Sn^{2+}

Lấy 1 giọt dung dịch $SnCl_4$, thêm 1 - 2 giọt HCl 2*M*, một ít bột sắt (bằng hạt gạo). Đun sôi vài phút đến hết sủi bọt.

Li tâm. Lấy phần nước trong đem kiểm tra ion Sn^{2+} bằng các phản ứng sau :

a) Tác dụng với iot – hồ tinh bột. Lấy 1 giọt dung dịch thu được, thêm 1 giọt thuốc thử iot – hồ tinh bột $1,25.10^{-4}M$.

Quan sát sự thay đổi màu dung dịch.

b) Tác dụng với $HgCl_2$. Lấy 1 giọt $HgCl_2$, thêm 1 giọt dung dịch thu được. Quan sát hiện tượng. Thử thêm tiếp vài giọt dung dịch nữa. Có hiện tượng gì xảy ra ? Giải thích.

6. Oxi hóa Sn^{2+} thành Sn^{4+}

Lấy 1 giọt dung dịch $FeCl_3$, thêm 1 – 2 giọt HCl 2*M*. Thêm 1 giọt $SnCl_2$. Quan sát màu dung dịch.

Thêm tiếp 1 giọt $SnCl_2$ nữa. Thêm 1 giọt KSCN, có hiện tượng gì xảy ra ? Giải thích.

V – PHẢN ỨNG CỦA CÁC ION CỦA ANTIMON

1. Quan sát màu của dung dịch Sb(III) và Sb(V).

2. Tính chất của muối bazơ

Lấy 1 giọt $SbCl_3$, thêm 2*ml* nước cất. Lắc đều. Quan sát kết tủa xuất hiện. Thử xem kết tủa có tan trong HCl 2*M* không ?

3. Tính chất của antimon hidroxit

a) Lấy 1 giọt $SbCl_3$, thêm 1 giọt NaOH 2*M*, lắc đều. Quan sát hiện tượng.

b) Thêm tiếp từng giọt NaOH 2*M* đến dư. Có hiện tượng gì xảy ra ?

c) Lấy 1 giọt $SbCl_3$. Thêm 1 giọt NaOH 2*M*. Lắc đều. Thêm tiếp từng giọt HCl 2*M*. Có gì xảy ra ?

d) Lấy 1 giọt dung dịch $SbCl_5$. Thêm 1 giọt NaOH 2*M*. Đun cách thủy vài phút. Thêm từng giọt NaOH 2*M* đến dư. Quan sát hiện tượng.

e) Lấy 1 giọt dung dịch $SbCl_5$. Thêm từng giọt NaOH 2*M*. Đun nóng. Thêm từng giọt HNO_3 2*M*. Đun nóng. Kết tủa có tan không ?

g) Lặp lại thí nghiệm 3e). Thay HNO_3 bằng HCl 2*M*.

h) Lặp lại thí nghiệm 3e). Thay HNO_3 bằng HCl đặc. Quan sát. Giải thích các hiện tượng xảy ra.

4. Tính chất của antimon sunfua

a) Lấy 1 giọt $SbCl_3$. Thêm từng giọt Na_2S cho đến dư. Có gì xảy ra ?

b) Lấy 1 giọt $SbCl_3$. Thêm 1 giọt Na_2S. Thêm tiếp 2 giọt $(NH_4)_2S_2$. Có gì xảy ra ?

c) Lấy 1 giọt $SbCl_3$. Thêm 1 giọt Na_2S. Thêm tiếp từng giọt Na_2S. Đun cách thủy. Kết tủa có tan không ?

d) Thêm tiếp 2 giọt CH_3COOH 2*M* vào dung dịch thu được trong thí nghiệm 4.c). Có gì xảy ra ? Giải thích.

5. Phản ứng với rozamin B

a) Lấy 1 giọt $SbCl_5$, thêm 1 giọt rozamin B. Đợi 15 giây. Thêm 5 - 6 giọt benzen. Lắc đều. Có gì xảy ra ?

b) Lấy 1 giọt $SbCl_3$. Thêm 1 giọt $KMnO_4$ 0,1*M*. Thêm 1 giọt hiđroxilamin, 1 giọt rozamin B và sau 15 giây thêm 5 - 6 giọt benzen. Lắc đều. So sánh kết quả thu được trong thí nghiệm.

VI - HƯỚNG DẪN PHÂN TÍCH HỖN HỢP CÁC CATION NHÓM IV

1. Hướng dẫn chung

a) Tách các cation nhóm IV bằng tác dụng của NaOH dư khi có H_2O_2 (sau khi tách nhóm II và III). Ở đây các ion nhóm IV tồn tại dưới dạng anion.

Phát hiện được crom bằng màu vàng đặc trưng của ion CrO_4^{2-}.

b) Tách nhôm, thiếc dưới dạng kết tủa hiđroxit bằng tác dụng của NH_4Cl.

c) Tách nhôm ra khỏi thiếc bằng tác dụng của HNO_3.

2. Sơ đồ phân tích *(xem sơ đồ ở trang 96).*

3. Quy trình phân tích

a) Lấy 3 – 5 giọt dung dịch phân tích. Thêm HCl 2*M* để kết tủa hết cation nhóm III. Li tâm, tách kết tủa clorua nhóm III. Thêm H_2SO_4 1*M* (+ C_2H_5OH) vào nước lọc để tách cation nhóm II. Li tâm, tách kết tủa sunfat nhóm II.

b) Thêm từng giọt dung dịch NaOH 2*M* vào nước lọc đến đục. Thêm 5 giọt dung dịch H_2O_2. Thêm tiếp NaOH 2*M* với lượng bằng 1/4 *V* dung dịch. Đun nóng cách thủy vài phút. Li tâm, tách bỏ kết tủa hiđroxit các cation các nhóm khác.

c) Thêm NH_4Cl rắn, đun nóng hỗn hợp cho đến khi không còn NH_3 bay ra (dựa vào mùi). Li tâm, tách kết tủa ra (kết tủa 4).

d) Nước lọc được cô cạn còn 1/2 thể tích.

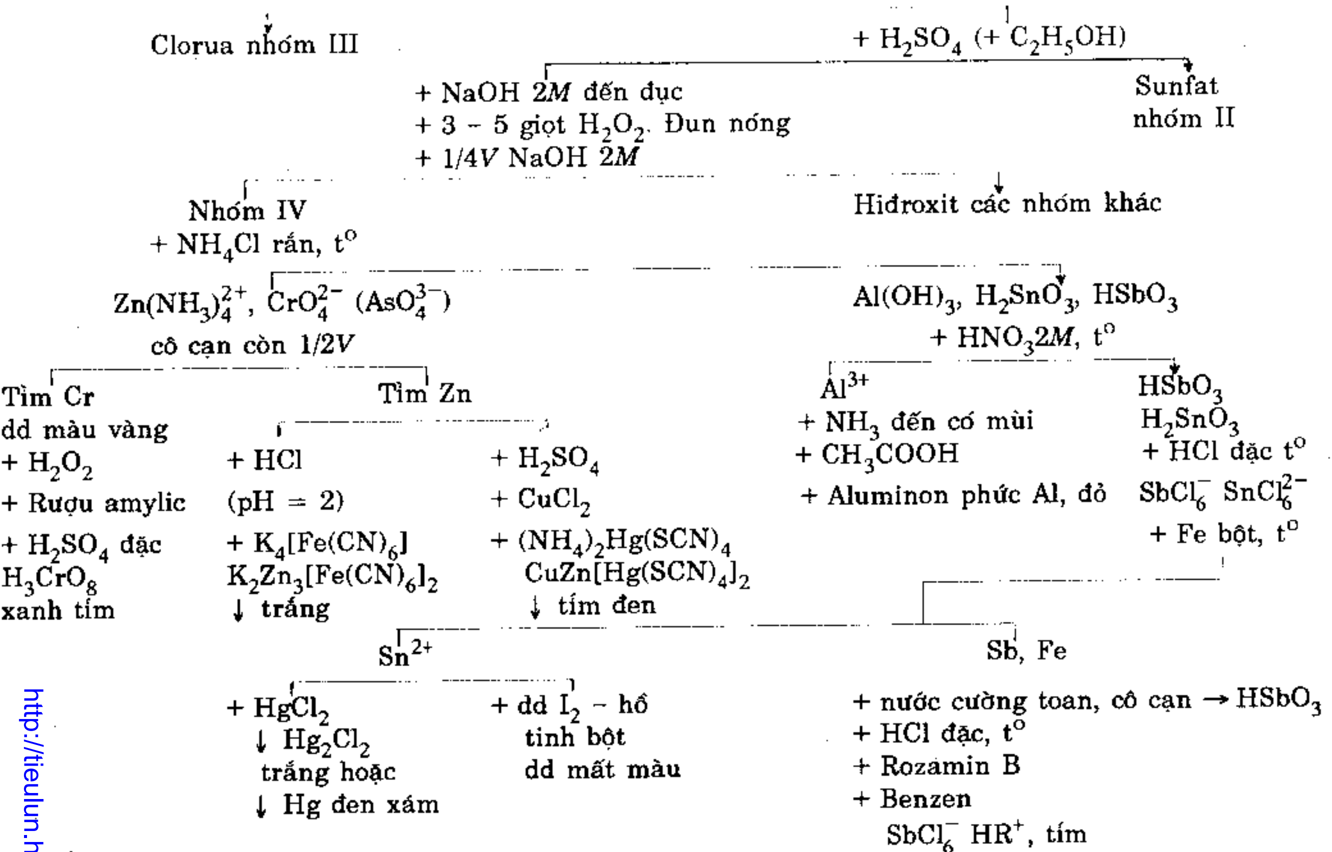
Tìm Cr : Nếu dung dịch có màu vàng chứng tỏ có ion CrO_4^{2-}. Để kiểm tra, lấy vài giọt dung dịch, thêm 2 giọt dung dịch H_2O_2, 5 giọt rượu amylic, 1 giọt H_2SO_4 đặc. Nếu có Cr sẽ có màu xanh tím của H_3CrO_8 xuất hiện.

Tìm Zn : Lấy 2 giọt dung dịch nước lọc. Thêm từng giọt HCl 2*M* đến pH = 2 (theo giấy chỉ thị vạn năng). Thêm 1 giọt dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$, nếu có Zn sẽ có kết tủa trắng $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Lấy 1 giọt dung dịch nước lọc vào tấm sứ, thêm 1 giọt H_2SO_4 1*M*, 1 giọt dung dịch $CuCl_2$, 1 giọt dung dịch $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Khi có Zn sẽ có kết tủa tím đen, xanh đen.

e) Thêm vào kết tủa 4 vài giọt HNO_3 2*M*. Đun cách thủy vài phút. Li tâm tách kết tủa (kết tủa 5) ra khỏi nước lọc.

Tìm Al : Cho vào nước lọc từng giọt dung dịch NH_3 đến có mùi. Thêm vài giọt dung dịch CH_3COOH 2*M*, 1 giọt aluminon hoặc alizarin đỏ S. Có kết tủa đỏ của phức nhôm (cần so sánh với thí nghiệm trắng).

Sơ đồ phân tích hỗn hợp cation nhóm IV



g) Hòa tan kết tủa 5 trong vài giọt HCl đặc (khi đun nóng). Thêm ít bột Fe. Đun nóng. Li tâm được nước lọc 6 và kết tủa 6.

Tìm Sn : Lấy 1 giọt dung dịch nước lọc 6. Thêm 1 giọt dung dịch iot - hồ tinh bột. Thuốc thử sẽ mất màu khi có Sn.

Lấy 1 giọt dung dịch nước lọc 6. Thêm 1 giọt $HgCl_2$ sẽ có kết tủa trắng Hg_2Cl_2 hoặc kết tủa màu xám hoặc đen của Hg.

Tìm Sb : Cho kết tủa 6 tác dụng với nước cường toan (3*V* HNO_3 đặc + 1*V* HCl đặc). Cô cạn. Hòa tan kết tủa thu được trong vài giọt HCl đặc. Thêm 1 giọt rozamin B, vài giọt benzen. Lắc, sẽ được lớp benzen màu tím $SbCl_6^- HR^+$.

h) As được tìm từ dung dịch gốc cùng với các anion (xem mục §11.4).

CÂU HỎI BÀI TẬP

1. Nêu rõ đặc tính quan trọng nhất của các cation nhóm IV.

2. Dự đoán hiện tượng xảy ra trong các thí nghiệm sau :

a) Nhỏ dần dung dịch NaOH vào dung dịch $ZnSO_4$ cho đến dư.

b) Nhỏ dần dung dịch NH_3 vào dung dịch $Zn(NO_3)_2$ cho đến dư.

c) Thêm NH_4Cl rắn vào dung dịch 2a) và đun nóng.

3. Dự đoán hiện tượng xảy ra trong các thí nghiệm sau :

a) Nhỏ dần dung dịch NaOH vào dung dịch $Al(NO_3)_3$ cho đến dư.

b) Nhỏ dần dung dịch NH_3 vào dung dịch $Al(NO_3)_3$ cho đến dư.

c) Thêm NH_4Cl rắn vào dung dịch 3a) khi đun nóng.

d) Thêm dung dịch CH_3COOH vào hỗn hợp 3b).

4. Cũng tương tự như câu 3 đối với ion Cr^{3+}.

5. Dự đoán hiện tượng xảy ra trong các thí nghiệm sau :

a) Thêm dần dung dịch NaOH vào dung dịch $CrCl_3$ cho đến dư. Thêm H_2O_2. Đun nóng.

b) Thêm H_2SO_4 đặc vào dung dịch thu được. Thêm tiếp vài giọt H_2O_2.

6. Kể các phản ứng đặc trưng để nhận ra kẽm.

7. Dự đoán hiện tượng xảy ra trong các thí nghiệm sau :

a) Thêm dần dung dịch NaOH vào dung dịch $SnCl_2$ cho đến dư.

b) Thêm dần dung dịch NH_3 vào dung dịch $SnCl_2$ cho đến dư.

c) Cho dung dịch HCl vào hỗn hợp 7b) cho đến dư.

d) Thêm H_2O_2 dư vào hỗn hợp 7a).

8. Dự đoán hiện tượng xảy ra trong các thí nghiệm sau :

a) Thêm dung dịch NaOH vào dung dịch $SnCl_4$ cho đến dư.

b) Thêm dần dung dịch NH_3 vào dung dịch $SnCl_4$ cho đến dư.

c) Thêm dung dịch HCl đặc vào hỗn hợp 7b) khi đun nóng.

d) Đun nóng hỗn hợp 8b) vài phút. Thêm HNO_3 rồi đun nóng.

9. Viết phương trình phản ứng xảy ra khi thêm 1 giọt dung dịch $SnCl_2$ 2*M* và HCl 2*M* vào 3 giọt dung dịch $HgCl_2$ 2*M*.

10. Viết phương trình phản ứng xảy ra khi cho 1 giọt $HgCl_2$ 2*M* vào 3 giọt dung dịch $SnCl_2$ 2*M* và HCl 2*M*.

11. Vì sao Fe chỉ khử được Sn^{4+} thành Sn^{2+} mà không khử được thành Sn kim loại. Vì sao Sn^{2+} chỉ khử được Fe^{3+} thành Fe^{2+} mà không thành Fe ?

12. Lập sơ đồ phân tích các hỗn hợp sau :

a) Al^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}

b) Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{4+}

c) Cr^{3+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}

d) Ba^{2+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}

e) Pb^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}

g) Ag^{+}, Al^{3+}, Zn^{2+}

13. Có thể chỉ dùng một thuốc thử để phân biệt các hóa chất :

a) $AlCl_3$ và $ZnCl_2$;

b) $Pb(NO_3)_2$ và $Al(NO_3)_3$;

c) $SnCl_2$ và $AlCl_3$.

Hãy kể tên các thuốc thử đó. Giải thích.

14. Hãy tìm cách phân biệt các hóa chất sau :

$BaCl_2$; $AgNO_3$; $ZnCl_2$; $AlCl_3$; NH_4NO_3

Chỉ được dùng thêm một thuốc thử.

15. Dự đoán và giải thích các hiện tượng xảy ra trong các thí nghiệm sau.

a) Cho 1*ml* $SbCl_3$ vào một ống nghiệm khô. Nhúng vào đấy một mẩu giấy quỳ xanh.

b) Thêm 10*ml* nước cất vào dung dịch a).

c) Thêm HCl đặc vào hỗn hợp thu được trong b).

16. Cho H_2S lội qua dung dịch $SbCl_3$. Tách lấy kết tủa rồi cho tác dụng với :

a) Na_2S dư.

b) $(NH_4)S_2$ dư.

Giải thích hiện tượng. Viết các phương trình phản ứng.

Chương 7

CÁC CATION TẠO ĐƯỢC HIĐROXIT TAN TRONG AMONIAC DƯ (NHÓM CATION V) Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, (Ag^{+}, Zn^{2+})

Hiđroxit của các cation nhóm V tan trong amoniac dư hoặc hỗn hợp amoniac và muối amoni do tạo thành phức chất amin tan. Khi tác dụng với NaOH thì các ion này mới đầu tạo thành muối bazơ, sau đó tạo thành hiđroxit ít tan.

§7.1. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC CATION NHÓM V

I – ĐỒNG

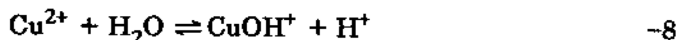
$$Cu = 63{,}54 \;;\; (Ar)\, 3d^{10}4s$$

Đồng ở phân nhóm phụ nhóm I của bảng tuần hoàn (cùng với Ag và Au). Đồng có 2 trạng thái hóa trị chủ yếu là Cu(I) và Cu(II). Cu(I) không bền. Trong dung dịch thực tế không có cation Cu^{+}, chỉ gặp ở dạng phức chất hoặc hợp chất ít tan.

I-1. Tính chất chung

1. Tính chất axit – bazơ

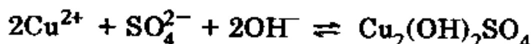
Trong dung dịch nước ion Cu^{2+} có màu xanh lục. Dung dịch có phản ứng axit



$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^{+} + H^{+} \qquad -8$$

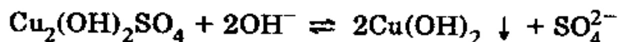
pH của dung dịch Cu^{2+} 10^{-2}M vào khoảng 5.

Khi kiềm hóa dung dịch, mới đầu xuất hiện kết tủa muối bazơ, ví dụ :



$$2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Cu_2(OH)_2SO_4$$

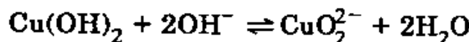
Sau đó là hiđroxit màu xanh nhạt



$$Cu_2(OH)_2SO_4 + 2OH^{-} \rightleftharpoons 2Cu(OH)_2 \downarrow + SO_4^{2-}$$

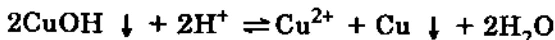
Khi đun nóng sẽ chuyển thành oxit CuO màu đen.

Trong dung dịch kiềm rất mạnh $Cu(OH)_2$ tan một phần tạo ra anion CuO_2^{2-} màu xanh nhạt.



$$Cu(OH)_2 + 2OH^{-} \rightleftharpoons CuO_2^{2-} + 2H_2O$$

Đồng (I) hiđroxit tách ra ngay từ dung dịch axit và chuyển nhanh thành Cu_2O. Trong dung dịch CuOH tự oxi hóa-khử thành Cu^{2+} và Cu :



$$2CuOH \downarrow + 2H^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu \downarrow + 2H_2O$$

2. Tính chất tạo phức

Các phức chất Cu(I) với Cl^-, NH_3, CN^-, $S_2O_3^{2-}$ đều không màu.

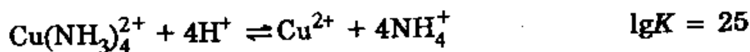
Phức chất của Cu(I) với NH_3 tương đối bền ($\lg\beta_1 = 5{,}93$ và $\lg\beta_2 = 10{,}86$). Phức chất của Cu(I) với CN^- rất bền ($\lg\beta_2 = 24$, $\lg\beta_3 = 28{,}6$ và $\lg\beta_4 = 30{,}3$) đến mức mà các muối sunfua Cu(I) không thể kết tủa khi có CN^- dư. Chẳng hạn, trong dung dịch chứa phức Cu(I) 0,01*M* khi có KCN 1*M* thì

$$[Cu^+] \approx \frac{0{,}01}{1 + 10^{24} + 10^{28{,}6} + 10^{30{,}3}} = 10^{-32{,}3}$$

Nếu giả sử nồng độ S^{2-} là $10^{-2}M$ thì tích số ion của Cu_2S bằng $10^{-2}.\ 10^{-64{,}6} \ll K_{sCu_2S}$ ($= 10^{-47{,}6}$) và không có kết tủa Cu_2S tách ra.

Người ta thường sử dụng KCN làm chất che để tách Cu^{2+} ra khỏi Cd^{2+}. Ở đây Cu^{2+} bị CN^- khử và sau đó chuyển thành phức $Cu(CN)_4^{3-}$ khá bền, không kết tủa với H_2S, trong khi đó phức $Cd(CN)_4^{2-}$ ít bền hơn, tạo được kết tủa CdS trong cùng điều kiện.

Các phức chất của Cu^{2+} với các phối tử khác nhau thường có màu đặc trưng (xanh, vàng, nâu). Phức Cu^{2+} với NH_3 ($\lg\beta_{1-4} = 3{,}99$; $7{,}33$; $10{,}06$; $12{,}03$) màu xanh đậm thường được dùng để phát hiện ra Cu^{2+} khi nồng độ không quá bé. Tuy vậy, cần chú ý rằng, độ bền của phức chất không lớn nên dễ bị phân hủy dưới tác dụng của các axit mạnh :



$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_4^+ \qquad \lg K = 25$$

hoặc dưới tác dụng của các chất tạo thành kết tủa ít tan (S^{2-}, $Fe(CN)_6^{4-}$...).

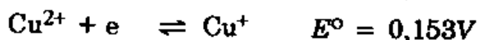
Các phức chất tương đối bền của Cu^{2+} : phức với CN^- ($\lg\beta_4 = 25$), SCN^- ($\lg\beta_4 = 6{,}5$), EDTA ($\lg\beta = 18{,}8$).

Các phức với Cl^-, Br^-, F^-, CH_3COO^-... ít bền.

3. Tính chất oxi hóa - khử

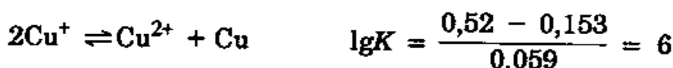
Có các cặp oxi hóa - khử như sau :


$$Cu^{+} + e \rightleftharpoons Cu \qquad E^{o} = 0{,}52V$$

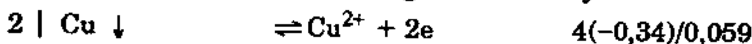

$$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+} \qquad E^{o} = 0{,}153V$$


$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu \qquad E^{o} = 0{,}34V$$

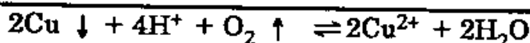
Từ các thế điện cực đã cho ta thấy Cu^{+} không bền. Nó dễ dàng tự oxi hóa - khử :


$$2Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu \qquad \lg K = \frac{0{,}52 - 0{,}153}{0{,}059} = 6$$

$E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} > E^{o}_{2H^{+}/H_2}$ nên về nguyên tắc Cu không tan trong axit (HCl, H_2SO_4 loãng) để giải phóng H_2. Tuy vậy, khi có O_2 của không khí thì Cu tan chậm trong các axit này :


$$2 \mid Cu \downarrow \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e \qquad 4(-0{,}34)/0{,}059$$


$$O_2 \uparrow + 4H^{+} + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad 4.1{,}23/0{,}059$$


$$2Cu \downarrow + 4H^{+} + O_2 \uparrow \rightleftharpoons 2Cu^{2+} + 2H_2O$$

$$\lg K = 4(1{,}23 - 0{,}34)/0{,}059 \approx 60$$

Các axit oxi hóa như HNO_3, H_2SO_4 đặc, nóng hòa tan nhanh Cu.

Ion Cu^{2+} bị khử thành Cu bởi nhiều chất khử : Al, Fe, Zn, Cd, V(II), v.v.. ; Sn trong môi trường axit khử rất chậm Cu^{2+}.

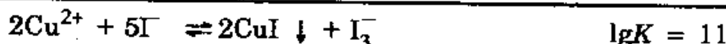
Một số chất khử được Cu^{2+} do sản phẩm khử là Cu(I) tạo được hợp chất ít tan hoặc tạo phức bền.

Ví dụ : $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 0{,}153V < E^{o}_{I_3^{-}/3I^{-}} = 0{,}535V$ nên Cu^{2+} không oxi hóa được I^{-}, tuy vậy do Cu^{+} tạo được kết tủa ít tan với I^{-} nên phản ứng lại xảy ra gần như hoàn toàn :

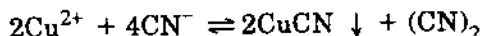

$$2 \mid Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+} \qquad 2.0{,}153/0{,}059$$


$$3I^{-} \rightleftharpoons I_3^{-} + 2e \qquad -2.0{,}535/0{,}059$$


$$2 \mid I^{-} + Cu^{+} \rightleftharpoons CuI \downarrow \qquad 2.12$$

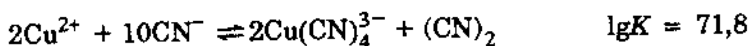

$$2Cu^{2+} + 5I^{-} \rightleftharpoons 2CuI \downarrow + I_3^{-} \qquad \lg K = 11$$

Ta cũng gặp hiện tượng tương tự đối với phản ứng oxi hóa CN^-, SCN^- bởi Cu^{2+}



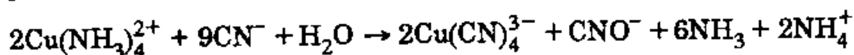
$$2Cu^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons 2CuCN\downarrow + (CN)_2$$

và khi có CN^- dư thì kết tủa CuCN tan do tạo phức xiano :



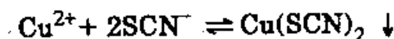
$$2Cu^{2+} + 10CN^- \rightleftharpoons 2Cu(CN)_4^{3-} + (CN)_2 \qquad \lg K = 71,8$$

Nếu thêm KCN dư vào dung dịch $Cu(NH_3)_4^{2+}$ thì xảy ra phản ứng



$$2Cu(NH_3)_4^{2+} + 9CN^- + H_2O \rightarrow 2Cu(CN)_4^{3-} + CNO^- + 6NH_3 + 2NH_4^+$$

Với SCN^- mới đầu Cu^{2+} tạo kết tủa màu nâu thẫm



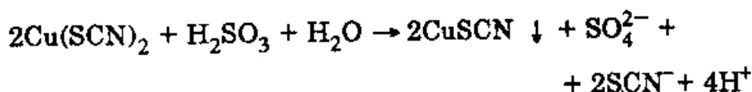
$$Cu^{2+} + 2SCN^- \rightleftharpoons Cu(SCN)_2\downarrow$$

Sau đó chuyển chậm thành kết tủa CuSCN màu trắng do Cu^{2+} bị SCN^- khử thành Cu^+ tách ra dưới dạng kết tủa CuSCN.



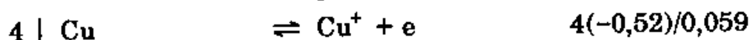
$$6Cu(SCN)_2\downarrow + 4H_2O \rightleftharpoons 6CuSCN\downarrow + SO_4^{2-} + HCN + 5SCN^- + 7H^+$$

Phản ứng diễn ra dễ dàng khi có chất khử, ví dụ H_2SO_3

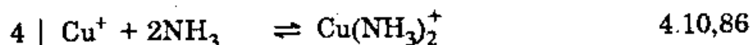


$$2Cu(SCN)_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2CuSCN\downarrow + SO_4^{2-} + 2SCN^- + 4H^+$$

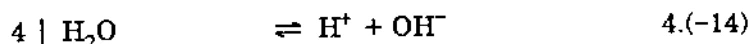
Cu tan trong dung dịch NH_3 khi có không khí :



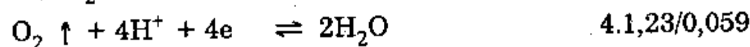
$$4\mid Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e \qquad 4(-0,52)/0,059$$



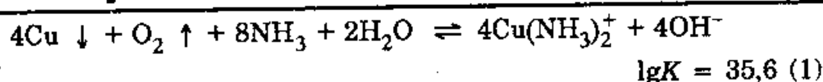
$$4\mid Cu^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ \qquad 4.10,86$$



$$4\mid H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad 4.(-14)$$

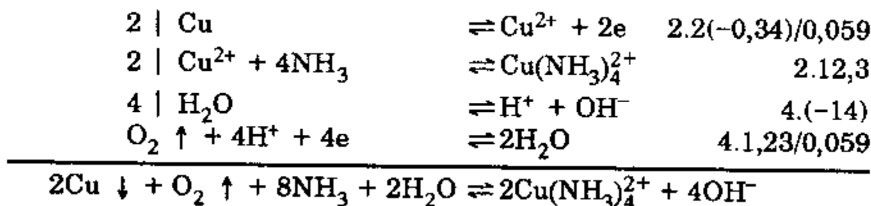


$$O_2\uparrow + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad 4.1,23/0,059$$



$$4Cu\downarrow + O_2\uparrow + 8NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Cu(NH_3)_2^+ + 4OH^- \qquad \lg K = 35,6 \ (1)$$

Phản ứng có thể dẫn tới sự tạo thành phức amin của Cu^{2+} chẳng hạn :

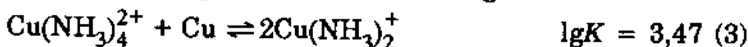


$$
\begin{array}{lll}
2 \mid Cu & \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e & 2.2(-0,34)/0,059 \\
2 \mid Cu^{2+} + 4NH_3 & \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} & 2.12,3 \\
4 \mid H_2O & \rightleftharpoons H^+ + OH^- & 4.(-14) \\
O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e & \rightleftharpoons 2H_2O & 4.1,23/0,059 \\
\hline
\end{array}
$$

$$2Cu \downarrow + O_2 \uparrow + 8NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Cu(NH_3)_4^{2+} + 4OH^-$$

$$\lg K = 29 \quad (2)$$

Tuy vậy, khi không có không khí thì phức amin Cu^{2+} lại bị Cu khử trở lại thành phức amin Cu^+ không màu



$$Cu(NH_3)_4^{2+} + Cu \rightleftharpoons 2Cu(NH_3)_2^+ \qquad \lg K = 3,47 \quad (3)$$

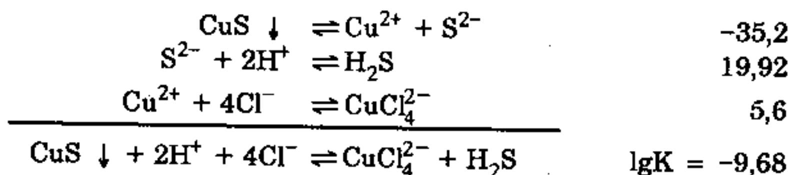
Do đó, người ta thường dùng cột đựng dung dịch NH_3 đặc và NH_4Cl nạp Cu (ở dạng vỏ bào) để tinh chế các khí (nitơ, agon hoặc H_2). Khi cho các khí này qua cột thì các vết O_2 sẽ bị giữ lại do các phản ứng (1) hoặc (2) và khi không cho khí đi qua thì phản ứng (3) lại xảy ra và vì vậy dung dịch trong cột luôn luôn không màu.

4. Các hợp chất ít tan

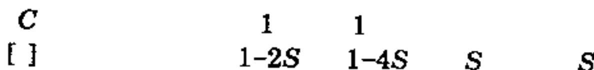
Đa số các muối Cu(I) ít tan, màu trắng : CuCN ($\lg K_s$ = −19,5) ; CuI ($\lg K_s$ = −12) ; CuSCN (−14,3) ; CuCl (−5,92) ; Cu_2S màu đen rất ít tan ($\lg K_s$ = −47,6), kết tủa được từ dung dịch axit và tan trong axit HCl đặc.

Nhiều muối Cu^{2+} ít tan (cacbonat, oxalat, cromat, photphat, iođat, sunfua, feroxianua, v.v...).

Đáng chú ý là đồng feroxianua $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ($\lg K_s$ = −15,9) màu đỏ nâu, ít tan trong axit loãng và cũng được coi là một tính chất đặc trưng của Cu^{2+}. CuS màu đen ($\lg K_s$ = −35,2) tan ít trong HCl đặc. Trong HCl 1*M* CuS tan rất ít :



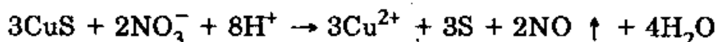
$$
\begin{array}{lll}
CuS \downarrow & \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-} & -35,2 \\
S^{2-} + 2H^+ & \rightleftharpoons H_2S & 19,92 \\
Cu^{2+} + 4Cl^- & \rightleftharpoons CuCl_4^{2-} & 5,6 \\
\hline
CuS \downarrow + 2H^+ + 4Cl^- & \rightleftharpoons CuCl_4^{2-} + H_2S & \lg K = -9,68
\end{array}
$$



$$
\begin{array}{lcccc}
C & 1 & 1 & & \\
[\ ] & 1-2S & 1-4S & S & S
\end{array}
$$

$$S \approx \sqrt{10^{-9,68}} = 1,4.10^{-5}\ mol/l$$

CuS tan dễ dàng trong HNO_3 khi đun nóng



$$3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 3S + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

I-2. Phản ứng phát hiện ion Cu^{2+}

1. Amoniac tạo với ion Cu^{2+} phức amin màu xanh đậm bền (trong khoảng 6 tuần lễ) rất đặc trưng.

Phức hấp thụ cực đại tại $\lambda = 620\ nm$. Hệ số hấp thụ phân tử $\varepsilon_{620} = 1,2.10^2$. Độ nhạy vào khoảng 10^{-3} *ion-g/l.*

Phản ứng này cũng được dùng để định lượng Cu^{2+}. Các ion Ni^{2+}, Co^{2+} tạo phức màu với NH_3 cản trở phản ứng này.

2. $K_4[Fe(CN)_6]$ tạo được kết tủa $Cu_2[Fe(CN)_6]$ màu nâu.

Phản ứng phải thực hiện ở $pH < 7$. Kết tủa bị NaOH phân hủy thành hiđroxit. Khi axit hóa dung dịch thì phức bị phân hủy. Các chất tạo phức như NH_3, CN^- cản trở phản ứng.

3. Amoni mecurithioxianat $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ tạo với ion Cu^{2+} kết tủa xanh ve $Cu[Hg(SCN)_4]$. Khi có mặt các ion khác (Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}) sẽ tạo thành các tinh thể hỗn tạp có màu sắc thay đổi tùy theo quan hệ nồng độ của Cu^{2+} với các ion đó. (Xem phản ứng với Zn^{2+} ở chương 6, mục I-2).

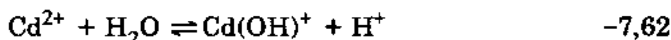
II - CADIMI

$$Cd = 112,41\ ;\ (Kr)\ 4d^{10}\ 5s^2$$

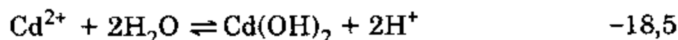
Cd ở trong phân nhóm phụ nhóm II của bảng tuần hoàn cùng với Zn và Hg, vì vậy ion Cd^{2+} có tính chất gần giống ion Zn^{2+}. Ion Cd^{2+} cũng có tính chất gần giống ion Cu^{2+}.

II-1. Tính chất chung

1. Tính chất axit - bazơ : Ion Cd^{2+} không màu. Dung dịch nước có phản ứng axit yếu :



$$Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)^+ + H^+ \qquad -7,62$$



$$Cd^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2H^+ \qquad -18{,}5$$

pH của dung dịch Cd^{2+} 0,01M vào khoảng 4,8.

Khi thêm NaOH vào dung dịch muối Cd^{2+}, mới đầu có kết tủa muối bazơ và sau đó có kết tủa hiđroxit màu trắng.

Khi đun nóng, kết tủa hiđroxit hóa vàng do mất dần nước và sau chuyển sang oxit màu nâu. Trong dung dịch kiềm mạnh, kết tủa tan một phần do tạo thành các phức hiđroxo $Cd(OH)_4^{2-}$, $Cd(OH)_5^{3-}$, v.v...

2. Tính chất tạo phức

Ion Cd^{2+} tạo được nhiều phức chất với các phối tử khác nhau, trong đó số phối trí tối đa thường bằng 4.

Các phức với Cl^-, Br^-, SCN^- ít bền. Phức tương đối bền với amoniac : $Cd(NH_3)_n^{2+}$ ($\lg\beta_{1-4}$ = 2,51 ; 4,47 ; 5,77 ; 6,56), phức với I^- $CdI_n^{(n-2)-}$ ($\lg\beta_n$: 2,28 ; 3,92 ; 5 ; 6,10), phức với $C_2O_4^{2-}$ ($\lg\beta_2$ = 5,29), phức khá bền với CN^- ($\lg\beta_2$ = 10,60 ; $\lg\beta_3$ = 15,3 ; $\lg\beta_4$ = 18,85), với EDTA ($\lg\beta$ = 16,6). $Cd(OH)_2$ tan được trong các dung dịch NH_3, CN^-, EDTA do tạo phức bền.

Ion Cd^{2+} tạo được các hợp chất nội phức có màu với nhiều thuốc thử hữu cơ. Phức với natri đietylthiocacbamat chiết được bởi các dung môi hữu cơ (như CCl_4, C_6H_6, $CHCl_3$, v.v...).

Phức với đithizon $Cd(HDz)_2$ chiết được bởi CCl_4, $CHCl_3$. Cd^{2+} cũng tạo được phức chất với o–phenantrolin, axit sunfoxalixilic, axit xitric, etilenđiamin, α, α'–đipiriđin.

3. Tính chất oxi hóa - khử

Cd có tính khử mạnh $E^o_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}40V$.

Cd có thể khử được các kim loại nặng, nhưng đến lượt nó ion Cd^{2+} lại bị Al, Zn khử thành kim loại.

4. Hợp chất ít tan

Các muối ít tan thường gặp : cacbonat, oxalat, photphat, feroxianua, asenat, sunfua, v.v... Đáng chú ý là sunfua CdS

($\lg K_s$ = −26) có màu vàng đặc trưng (vàng chanh hoặc da cam) và thường tách ra ở trạng thái keo. CdS tách ra ngay trong dung dịch axit.

Để làm kết tủa hoàn toàn Cd^{2+} ($C_{Cd^{2+}} \leqslant 10^{-6}$) thì nồng độ ion H^+ cần thiết lập bằng :

$$C_{H^+} \leqslant \sqrt{K_1 K_2 [H_2S] C_{Cd^{2+}} . K_{sCdS}^{-1}}$$

$$\leqslant \sqrt{10^{-19,92} . 10^{-1} . 10^{-6} . 10^{26}}$$

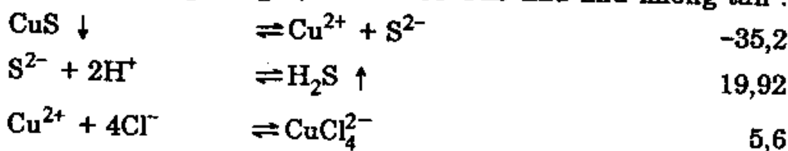
suy ra $\quad C_{H^+} \leqslant 10^{-0,5}$ hay pH ⩾ 0,5.

Trong thực tế người ta thường thiết lập pH ≈ 0,5, ở điều kiện này ZnS chưa kết tủa (xem mục I–1 chương 6). Mặt khác, CdS tan được trong HCl, H_2SO_4 có nồng độ đủ lớn.

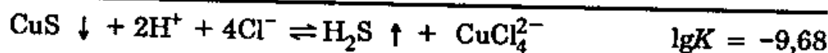
Trong khi đó CuS ($\lg K_s$ = −35,2) lại rất khó tan trong axit.

Vì vậy, có thể thiết lập một nồng độ axit thích hợp để tách Cu^{2+} ra khỏi Cd^{2+} bằng cách làm kết tủa dưới dạng sunfua.

Chẳng hạn, trong dung dịch HCl 1*M* CuS hầu như không tan :

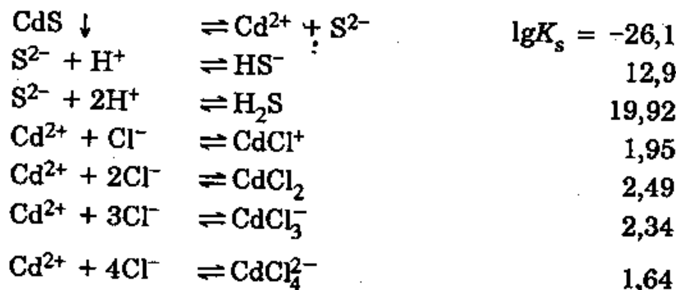


$CuS \downarrow$	$\rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$	−35,2
$S^{2-} + 2H^+$	$\rightleftharpoons H_2S \uparrow$	19,92
$Cu^{2+} + 4Cl^-$	$\rightleftharpoons CuCl_4^{2-}$	5,6



$CuS \downarrow + 2H^+ + 4Cl^- \rightleftharpoons H_2S \uparrow + CuCl_4^{2-} \qquad \lg K = -9,68$

với $C_{H^+} = C_{Cl^-} = 1$ ta tính ra $S_{CuS} \approx 10^{-5}M$ trong khi đó quá trình hoà tan của CdS trong HCl như sau :



$CdS \downarrow$	$\rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$	$\lg K_s$ = −26,1
$S^{2-} + H^+$	$\rightleftharpoons HS^-$	12,9
$S^{2-} + 2H^+$	$\rightleftharpoons H_2S$	19,92
$Cd^{2+} + Cl^-$	$\rightleftharpoons CdCl^+$	1,95
$Cd^{2+} + 2Cl^-$	$\rightleftharpoons CdCl_2$	2,49
$Cd^{2+} + 3Cl^-$	$\rightleftharpoons CdCl_3^-$	2,34
$Cd^{2+} + 4Cl^-$	$\rightleftharpoons CdCl_4^{2-}$	1,64

Quy ước độ tan của muối là S, ta có :

$$S = C_{Cd^{2+}} = [Cd^{2+}] + \sum[CdCl_n] = [Cd^{2+}]\ (1 + \beta_1[Cl^-] + $$
$$+ \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4)$$

suy ra $$[Cd^{2+}] = S/(1 + \beta_1[Cl^-] + ... + \beta_4[Cl^-]^4) \quad (1)$$

Mặt khác :

$$S = C_{S^{2-}} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = [S^{2-}]\ (1 + K_2^{-1}\ [H^+] +$$
$$+ K_1^{-1}K_2^{-1}\ [H^+]^2)$$

hay $$[S^{2-}] = S/[1 + K_2^{-1}\ [H^+] + (K_1K_2)^{-1}[H^+]^2] \quad (2)$$

Tổ hợp (1) và (2) trong biểu thức tích số tan

$$[S^{2-}]\ [Cd^{2+}] = K_s$$

và chấp nhận $[Cl^-] \approx [H^+] \approx 1$, ta tính ra :

$$S = \sqrt{K_s(1 + \sum\beta_i)\ (1 + K_2^{-1} + K_1^{-1}K_2^{-1})}$$

$$S \approx \sqrt{10^{-26}\ (10^{2,49} + 10^{2,34} + 10^{1,95} + 10^{1,64})\ (10^{19,92})}$$

$$S \approx 2{,}3.10^{-2}M$$

Như vậy CdS tan rõ rệt trong HCl còn CuS hầu như không tan.

II-2. Phản ứng phát hiện ion Cd^{2+}

Thường dùng phản ứng tạo thành CdS màu vàng đặc trưng với thuốc thử Na_2S để nhận ra ion Cd^{2+}.

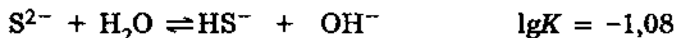
Để tránh ảnh hưởng cản trở của Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, người ta dùng KCN làm chất che. Như đã thấy (trang 101) trong dung dịch KCN 1*M* không có kết tủa Cu_2S xuất hiện. Trong điều kiện này, nồng độ ion Cd^{2+} (từ dung dịch gốc 0,01*M*) bằng :

$$C'_{Cd^{2+}} = 0{,}01/(1 + \beta_1[CN^-] + \beta_2[CN^-]^2 + \beta_3[CN^-]^3 + \beta_4[CN^-]^4)$$

với $[CN^-] \approx 1$, ta có :

$$C'_{Cd^{2+}} = 0{,}01/(10^{18,85}) = 10^{-20,85}$$

Nếu dùng thuốc thử là Na_2S 0,01*M* trong dung dịch có pH = 11 thì



$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad \lg K = -1{,}08$$

$$C \quad 0{,}01$$

$$[\ ] \quad x \qquad (10^{-2} - x) \quad 10^{-3}$$

Tính ra $x = 1{,}2 \cdot 10^{-4} = C_{S^{2-}}$

và $C'_{Cd^{2+}} \cdot C'_{S^{2-}} = 10^{-20,85} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-4} = 1{,}7 \cdot 10^{-25} > K_s(10^{-26})$

vậy có kết tủa CdS xuất hiện.

Để phát hiện ion Cd^{2+} khi có mặt các ion khác, mới đầu phải làm kết tủa phần lớn các ion lạ bằng hỗn hợp $NH_3 + NH_4Cl$ khi có H_2O_2. Ở đây, hầu hết các cation bị kết tủa dưới dạng hiđroxit. Trong dung dịch chỉ còn lại các cation nhóm 4 và Zn^{2+} một ít Hg^{2+}, AsO_4^{3-}. Bằng tác dụng của KCN ta sẽ che các ion Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}. Cho Na_2S để làm kết tủa CdS. Ở đây HgS tan trong Na_2S vì tạo thành HgS_2^{2-} bền. Không nên dùng quá dư KCN, vì khi đó nồng độ ion Cd^{2+} sẽ quá bé không đủ làm tách ra dưới dạng kết tủa CdS. Độ nhạy : 10^{-3} *ion–g/l* Cd^{2+}.

III – NIKEN

$$Ni = 58{,}71 \ ; \ (Ar)\ 3d^8\ 4s^2$$

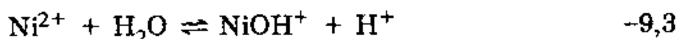
Niken cùng với coban ở trong nhóm VII của bảng tuần hoàn vì vậy tính chất rất gần nhau.

III–1. Tính chất chung

Niken có các trạng thái oxi hóa từ +2 đến +4. Trong dung dịch nước chỉ tồn tại +2. Tính chất gần giống Fe(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Cu(II).

1. Tính chất axit – bazơ

Ion Ni^{2+} có màu xanh ve, dung dịch nước có phản ứng axit yếu



$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiOH^+ + H^+ \qquad -9,3$$

pH của dung dịch Ni^{2+} 0,01*M* vào khoảng 5,7.

Khi kiềm hóa dung dịch Ni^{2+} mới đầu có kết tủa muối bazơ, sau đó có kết tủa hiđroxit $Ni(OH)_2$ ($\lg K_s$ = −14,7) màu xanh nhạt, tách ra ở pH ≈ 7.

Niken hiđroxit tan trong các axit, không tan trong kiềm dư. Kết tủa cũng tan trong NH_3 và các muối amoni do tạo phức amin.

2. Tính chất tạo phức

Các phức rất ít bền : phức với Cl^-, CH_3COO^-, F^-. Phức tương đối bền : phức với NH_3 ($\lg\beta_{1-6}$ = 2,67 ; 4,79 ; 6,40 ; 7,47 ; 8,10 ; 8,01), phức với oxalat, thioxianat, pirophotphat, xitrat, sunfoxalixilat.

Các phức rất bền : phức với xianua ($\lg\beta_4$ = 30), EDTA ($\lg\beta$ = 18,6) v.v...

Ni^{2+} tạo được hợp chất nội phức với nhiều thuốc thử hữu cơ như oxim, 1,10 – phenantrolin α, α' – đipiriđin, đithizon, natri đietylđithiocacbamat, PAN. Đặc biệt, các thuốc thử có chứa nhóm oxim (đimetylglioxim, nioxim, v.v...) cho phản ứng màu đặc trưng, được dùng để xác định định tính và định lượng Ni^{2+}.

3. Tính chất oxi hóa – khử



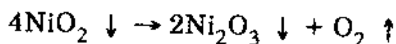
$$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni \qquad E^o = -0,23V$$

Phản ứng xảy ra chậm theo cả hai chiều.

Quá thế của hiđro trên Ni khá lớn (0,20*V*), vì vậy Ni tan chậm trong dung dịch HCl và H_2SO_4 loãng, tan dễ trong các axit oxi hóa (HNO_3, H_2SO_4 đặc nóng).

Trong dung dịch kiềm $Ni(OH)_2$ không bị oxi hóa bởi oxi không khí, các chất oxi hóa có thể oxi hóa $Ni(OH)_2$ và cho lần lượt Ni_3O_4, Ni_2O_3 và NiO_2. Các chất oxi hóa như IO^-, O_3, H_2O_2 oxi hóa $Ni(OH)_2$ tạo thành chủ yếu Ni_3O_4 ; ClO^-, $S_2O_8^{2-}$, BrO^- oxi hóa tạo thành Ni_2O_3 ; còn MnO_4^-, IO_4^- cho ra cả hai oxit.

Trong dung dịch kiềm NiO_2 tự phân hủy nhanh :



$$4NiO_2 \downarrow \rightarrow 2Ni_2O_3 \downarrow + O_2 \uparrow$$

Ni_2O_3 cũng tự phân hủy chậm trong dung dịch :

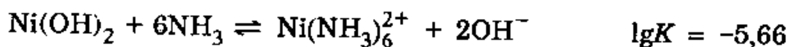


$$6Ni_2O_3 \downarrow \rightarrow 4Ni_3O_4 \downarrow + O_2 \uparrow$$

4. Hợp chất ít tan

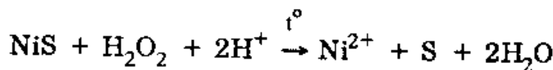
Có nhiều hợp chất ít tan của niken : hiđroxit, ferixianua, cacbonat, oxalat, photphat, pirophotphat, asenat, sunfua, đimetylglioxim, oxinat, v.v...

Hiđroxit tan trong NH_3 và muối NH_4^+ do tạo phức amin :

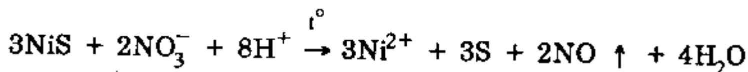


$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+} + 2OH^- \qquad \lg K = -5{,}66$$

NiS màu đen. Khi mới tách ra tồn tại dưới dạng α ($\lg K_{s\alpha} = -18{,}5$) tan dễ trong các axit vô cơ loãng. Khi để lâu trong dung dịch nước thì kết tủa bị làm muối nhanh, kết tinh lại, thay đổi kích thước và chuyển sang dạng β ($\lg K_{s\beta} = -24$) hoặc sang dạng γ ($-\lg K_{s\gamma} = -25{,}7$) rất khó tan trong HCl loãng, tan được trong các axit oxi hóa (HNO_3, HCl + H_2O_2, ...)



$$NiS + H_2O_2 + 2H^+ \xrightarrow{t^o} Ni^{2+} + S + 2H_2O$$



$$3NiS + 2NO_3^- + 8H^+ \xrightarrow{t^o} 3Ni^{2+} + 3S + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

NiS không tách ra khi cho H_2S tác dụng với dung dịch Ni^{2+} trong môi trường axit.

Thực tế, trong dung dịch HCl 0,01*M* bão hòa bằng H_2S thì :

$$[S^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{10^{-19,92} . 0,1}{(10^{-2})^2} = 10^{-16,92}$$

với $C_{Ni^{2+}} = 10^{-2}$ thì $C_{S^{2-}} . C_{Ni^{2+}} = 10^{-18,92} < K_{s(NiS)} (10^{-18,5})$ vì vậy không có NiS kết tủa.

III–2. Phản ứng phát hiện ion Ni^{2+}

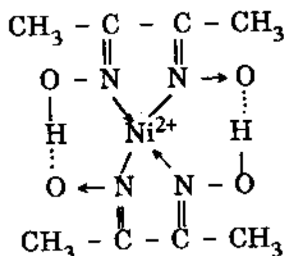
Phản ứng với dimetylglioxim :

Đimetylglioxim là một axit yếu :



$$HDim \rightleftharpoons H^+ + Dim^- \quad lgK = -11,1$$

Thuốc thử tạo với ion Ni^{2+} hợp chất nội phức ít tan màu đỏ :



Trong dung dịch nước bão hòa của đimetylglioxim (pH ≈ 7) $C_{HDim} \approx 4 \cdot 10^{-3} M$ thì $[Dim^-] = 10^{-11,1} \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{7} = 10^{-6,5}$ nếu coi $C_{Ni^{2+}} = 10^{-2}$ thì :

$$[Ni^{2+}] \approx \frac{10^{-2}}{1 + 10^{-9} \cdot 10^{7}} \approx 10^{-2}$$

và $C_{Ni^{2+}} \cdot C^2_{Dim} = 10^{-2} \cdot 10^{-13} > K_{sNi(Dim)_2} (= 10^{-25})$, vì vậy có kết tủa đỏ của niken đimetylglioximat xuất hiện.

Ta cũng có thể tính được pH bắt đầu xuất hiện kết tủa.

Để có kết tủa xuất hiện

$$C_{Dim^-} > \sqrt{\frac{10^{-25}}{10^{-2}}} = 10^{-11,5}$$

Mặt khác :

$$[H^+] = K\frac{[HDim]}{[Dim^-]} \approx 10^{-11,1} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-3}}{10^{-11,5}} = 10^{-2}$$

Như vậy, kết tủa $Ni(Dim)_2$ bắt đầu xuất hiện ở

Trong thực tế thường làm kết tủa trong môi trường đệm axetat.

Do nồng độ đimetylglioxim trong dung dịch bão hòa không lớn, nên để tăng độ nhạy người ta thường pha thuốc thử trong dung dịch rượu hoặc trong NH_3 và làm kết tủa trong dung dịch trung tính, amoniac hoặc axetat.

Độ nhạy : 5.10^{-5} *ion-g/l* Ni^{2+}.

Khi nồng độ ion Ni^{2+} rất thấp thì không có kết tủa tách ra mà chỉ có dung dịch màu hồng tạo thành, hấp thụ ở bước sóng cực đại λ_{max} = 445 *nm* và 543 *nm* trong đó hệ số hấp thụ phân tử $\varepsilon_{445} \approx 1,6 \ . \ 10^4$.

Chất cản trở : – Ion Fe^{2+} tạo với thuốc thử trong môi trường đệm $NH_3 - NH_4^+$ kết tủa màu đỏ. Vì vậy khi có Fe^{2+} muốn tìm Ni^{2+} phải oxi hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} bằng H_2O_2, HNO_3, $(NH_4)_2S_2O_8$ và sau đó che Fe^{3+} bằng ion tatrat hoặc F^- (chuyển Fe^{3+} thành phức $FeTat^+$ hoặc FeF_6^{3-} không màu).

– Ion Cu^{2+} cản trở do màu xanh của nó, và trong dung dịch NH_3 thì do màu xanh đậm của phức amin. Ion Cu^{2+} cũng có thể tạo phức đỏ nâu với đimetylglioxim. Để loại trừ ảnh hưởng cản trở của Cu^{2+} người ta khử nó thành Cu(I) bằng HSO_3^- và sau đó kết tủa Cu^+ dưới dạng CuSCN.

– Ion Mn^{2+} tạo thành kết tủa $MnO(OH)_2$ màu nâu sẽ cản trở phản ứng. Cần khử bằng HSO_3^-.

– Ion Co^{2+} với nồng độ quá cao sẽ cản trở phản ứng do màu đậm của phức amin của Co^{2+}. Lúc đó phải oxi hóa Ni^{2+}, Co^{2+} thành oxit bậc cao bằng $(NH_4)_2S_2O_8$ trong môi trường NH_3 khi có đimetylglioxim. Chỉ có Ni^{2+} chuyển vào dung dịch do tạo phức với đimetylglioxim.

– Phản ứng giữa Ni^{2+} và đimetylglioxim sẽ nhạy hơn khi có chất oxi hóa (Br_2, I_2).

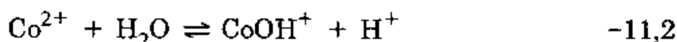
IV – COBAN

$$Co = 58,93 \; ; \; (Ar)\ 3d^7 4s^2.$$

IV-1. Tính chất chung

1. Tính chất axit – bazơ

Dung dịch Co^{2+} có màu hồng nhạt, có phản ứng axit yếu :



$$Co^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CoOH^+ + H^+ \qquad -11,2$$

pH của dung dịch Co^{2+} 0,01*M* bằng 6,6.

Khi kiềm hóa dung dịch Co^{2+} mới đầu có kết tủa muối bazơ và sau đó là coban (II) hiđroxit $Co(OH)_2$ ($\lg K_s = -14,2$) màu hồng bị oxi hóa trong không khí thành $Co(OH)_3$ màu nâu, ít tan hơn nhiều (–40,5).

2. Tính chất tạo phức

Ion Co^{2+} tạo được các phức ít bền với axetat, sunfat, thiosunfat, các phức tương đối bền với amoniac, oxalat, xitrat, pirophotphat. Các phức khá bền với xianua ($\lg\beta_6 = 19,1$), EDTA ($\lg\beta = 16,2$), trietylentetramin, etylenđiamin, v.v...

Các phức chất của Co^{3+} nói chung bền hơn các phức tương ứng với Co^{2+}, chẳng hạn, phức EDTA với Co^{2+} ($\lg\beta = 16,2$), với Co^{3+} ($\lg\beta = 36,0$) . Phức amin của Co^{2+} với NH_3 có màu vàng ($\lg\beta_{1-6}$ = 1,99; 3,5; 4,43; 5,07; 5,13; 4,39) bị oxi hóa trong không khí chuyển thành phức Co^{3+} màu hồng, khá bền ($\lg\beta_{1-6}$ = 7,3; 14,0; 20,1; 25,7; 30,75; 35,16). Phản ứng này thường được dùng để phát hiện coban.

3. Tính chất oxi hóa – khử

Coban có các trạng thái oxi hóa : Co ; Co(II) ; Co(III) ; Co(IV) ; trong đó quan trọng là Co(II) và Co(III).

Coban có tính khử tương đối mạnh :



$$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2e \qquad E^o_{Co^{2+}/Co} = -0,28V$$

Coban tan dễ trong các axit loãng. Trong môi trường NH_3 hoặc kiềm mạnh coban có tính khử mạnh hơn do tạo các phức amin của coban (II) tương đối bền và các hiđroxit của Co(II) ít tan.

$$E^{o'}_{Co(OH)_2/Co} = -0,73V \quad \text{và} \quad E^{o}_{Co(NH_3)_6^{2+}/Co} = -0,56V$$

Trong môi trường axit ion Co^{3+} là chất oxi hóa rất mạnh



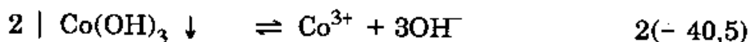
$$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} \qquad E^{o}_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,84V$$

vì vậy trong dung dịch nước các muối Co^{3+} không bền, ion Co^{3+} oxi hóa H_2O tạo thành Co^{2+} và O_2.

Ion Co^{2+} có tính khử rất yếu, rất khó oxi hóa thành Co^{3+} trong môi trường axit (trừ khi điện phân).

$Co(OH)_3$ rất ít tan trong các axit loãng (HNO_3, H_2SO_4), tuy vậy nó tan dễ khi có chất khử (H_2O_2, Cl^-, v.v...).

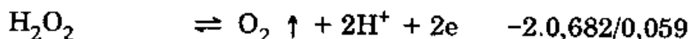
Chẳng hạn, $Co(OH)_3$ tan dễ dàng trong HNO_3 loãng khi có H_2O_2



$$2 \mid Co(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons Co^{3+} + 3OH^- \qquad 2(-40,5)$$



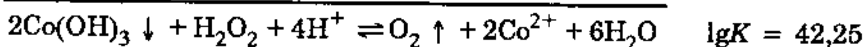
$$2 \mid Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} \qquad 2(1,84/0,059)$$



$$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 \uparrow + 2H^+ + 2e \qquad -2.0,682/0,059$$

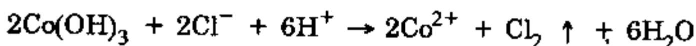


$$6 \mid H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad 6.14$$



$$2Co(OH)_3 \downarrow + H_2O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons O_2 \uparrow + 2Co^{2+} + 6H_2O \qquad \lg K = 42,25$$

hoặc tan trong HCl đặc



$$2Co(OH)_3 + 2Cl^- + 6H^+ \rightarrow 2Co^{2+} + Cl_2 \uparrow + 6H_2O$$

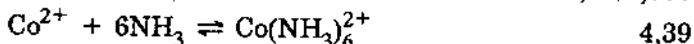
Các phức chất Co^{3+} bền hơn các phức tương ứng của Co^{2+} vì vậy khi có chất tạo phức nồng độ Co^{3+} giảm nhiều hơn, do đó, thế của cặp Co^{3+}/Co^{2+} giảm xuống nhiều và tính khử của Co^{2+} tăng lên, nó dễ bị oxi hóa thành Co(III). Chẳng hạn, khi có NH_3 dư thì phức $Co(NH_3)_6^{2+}$ có tính khử mạnh.



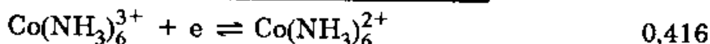
$$Co(NH_3)_6^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3 \qquad -35,16$$



$$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} \qquad 1,84/0,059$$



$$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+} \qquad 4,39$$



$$Co(NH_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+} \qquad 0,416$$

hay $E^{o}_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} = 0,416 . 0,059 = 0,025V$

Nó bị oxi hóa dễ dàng bởi H_2O_2 và chuyển từ màu vàng sang màu hồng của phức $Co(NH_3)_6^{3+}$.

Tương tự như vậy, $E^{o}_{Co(CN)_6^{3-}/Co(CN)_6^{4-}} = -0,8V$.

4. Hợp chất ít tan

Nói chung, các hợp chất ít tan của Co(II) thường có màu hồng hoặc xanh. Các hợp chất của Co(III) có độ tan bé hơn các hợp chất tương ứng của Co(II). Các hợp chất Co(II) thường gặp : hiđroxit, asenat, photphat, cacbonat, oxalat, feroxianua, coban – thủy ngân thioxianat $Co[Hg(SCN)_4]$. Coban sunfua màu đen, mới tách ra ở dạng α ($\lg K_s = -20,4$) sau đó chuyển sang dạng β ($\lg K_s = -24,7$) ít tan hơn nhiều, ngay cả trong HCl 1*M*. Các hợp chất ít tan quan trọng của Co^{3+} : $Co(OH)_3$ (–40,5), $Co(IO_3)_3$ (–8,6) và $NaK_2[Co(NO_2)_6]$ (–10,7).

IV-2. Phản ứng phát hiện Co^{2+}

1. Phản ứng với SCN^-

Ion Co^{2+} tạo phức màu xanh với ion SCN^-. Trong dung dịch nước phức ít bền ($\lg\beta_{1-4}$ = 3,0 ; 3,0 ; 2,3 ; 2,26).

Tuy vậy, khi có dung môi hữu cơ như ancol, axeton thì phức ít phân li hơn và phản ứng trở nên nhạy hơn.

Các ancol ít tan trong nước như ancol amylic, benzilic, v.v... hòa tan phức và nổi lên mặt nước thành một vành màu xanh. Phản ứng phải được thực hiện trong môi trường axit yếu hoặc trung tính. Phải dùng dung dịch thuốc thử có nồng độ lớn (dung dịch bão hòa NH_4SCN).

Các ion tạo được phức màu nhạt với SCN^- cản trở phản ứng nếu nồng độ lớn.

Ion Fe^{3+} tạo phức màu đỏ với ion SCN^-. Trong trường hợp này phải che ion Fe^{3+} bằng cách thêm NaF để chuyển nó thành phức FeF_6^{3-} không màu.

Ion Cu^{2+} tạo phức màu nâu với SCN^-. Có thể che nó bằng cách cho tạo phức với thioure hoặc khử nó thành Cu(I) bằng $NaHSO_3$.

Ion Ni^{2+} tạo phức màu xanh nhạt không tan trong dung môi hữu cơ, vì vậy không cản trở phản ứng.

2. Phản ứng với $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$

Ion $Hg(SCN)_4^{2-}$ tạo với ion Co^{2+} kết tủa $Co[Hg(SCN)_4]$ màu xanh. Khi thêm Zn^{2+} thì sẽ tạo thành các tinh thể hỗn tạp có màu từ xanh lam đến xanh đậm tùy theo tỉ lệ Co^{2+}/Zn^{2+}.

Khi có ion Cu^{2+} thì màu sẽ biến đổi từ xanh đậm đến xanh đen hoặc xanh ve, tùy theo tỉ lệ Co^{2+}/Cu^{2+}.

V – THỦY NGÂN (xem §5.1, III, trang 57–63).

§7.2. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

I – NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ION Cu^{2+}

1. Quan sát màu dung dịch Cu^{2+}

2. Tính chất của đồng hidroxit

a) Lấy 1–2 giọt dung dịch $Cu(NO_3)_2$. Thêm 2 giọt NaOH 2*M*. Để ý màu kết tủa xuất hiện.

Đun nóng dung dịch thu được. Để ý sự thay đổi màu kết tủa. Giải thích.

b) Lấy 2 giọt dung dịch $Cu(NO_3)_2$, thêm từng giọt dung dịch NaOH 2*M* đến kết tủa hoàn toàn. Kết tủa có tan trong NaOH dư không ?

Li tâm lấy kết tủa, thử tính tan trong HCl 2*M*.

c) Lấy 2 giọt dung dịch $Cu(NO_3)_2$, thêm từng giọt dung dịch amoniac 2*M* cho đến dư. Quan sát hiện tượng, để ý màu dung dịch.

Axit hóa chậm dung dịch thu được bằng HCl 2*M*. Màu dung dịch thay đổi ra sao ? Giải thích.

3. Tính chất của đồng sunfua

a) Lấy 1 giọt dung dịch $Cu(NO_3)_2$, thêm 2 giọt dung dịch Na_2S (hoặc 2 giọt nước H_2S). Li tâm, lấy kết tủa thu được chia làm 2 phần :

– Phần 1 : thử độ tan của kết tủa trong HCl 2*M* khi nguội và khi đun nóng. Kết tủa có tan không ?

– Phần 2 : đun nóng kết tủa với HNO_3 2*M*. Kết tủa có tan dễ không ? Thêm vài giọt $NaNO_2$, kết tủa có tan rõ không ?

b) Lấy 1 giọt dung dịch $Cu(NO_3)_2$, thêm từng giọt dung dịch amoniac 2*M* đến màu xanh đậm. Thêm từng giọt dung dịch KCN đến mất màu xanh. Thêm tiếp 1 giọt dung dịch Na_2S. Có kết tủa không ? Tại sao ?

4. Tính chất của đồng feroxianua

Lấy 1 giọt dung dịch $Cu(NO_3)_2$, thêm 1 giọt dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$. Để ý màu kết tủa xuất hiện. Thử xem kết tủa có tan trong dung dịch NH_3 dư không ? có tan trong HCl không ?

5. Phản ứng với $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$

Lấy 1 giọt dung dịch $Cu(NO_3)_2$, thêm 2 giọt dung dịch $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Để ý màu kết tủa xuất hiện, thêm tiếp 1 giọt $ZnCl_2$ 0,1% . Trộn đều. Màu kết tủa có thay đổi không ?

II – PHẢN ỨNG CỦA ION Cd^{2+}

1. Để ý màu của dung dịch Cd^{2+}

2. Tính chất của cadimi hiđroxit

Làm thí nghiệm giống như thí nghiệm 2 đối với Cu^{2+}.

3. Tính chất của cadimi sunfua

a) Lấy 1 giọt $Cd(NO_3)_2$. Thêm 2 giọt Na_2S (hoặc nước H_2S). Li tâm. Lấy kết tủa, thêm ít nước và chia làm 2 phần :

– Phần 1 : thử tính tan của kết tủa trong HCl 1*M* khi nguội và khi đun nóng.

– Phần 2 : thử tính tan của kết tủa trong HNO_3 2*M* khi nguội và khi đun nóng.

b) Lấy 1 giọt $Cd(NO_3)_2$. Thêm từng giọt NH_3 2*M* đến đục và sau đó đến tan. Thêm 1 giọt Na_2S. Có kết tủa không ?

c) Cũng làm như trong thí nghiệm b) nhưng có thêm 2 – 3 giọt KCN trước khi thêm Na_2S. Có kết tủa không ? Giải thích.

III – PHẢN ỨNG CỦA ION Hg^{2+}

1. Tính chất của thủy ngân hiđroxit

a) Làm như các thí nghiệm a), b) đối với đồng hiđroxit.

b) Lấy 2 giọt $HgCl_2$, thêm từng giọt dung dịch NH_3 đến có mùi. Đun sôi. Giải thích hiện tượng.

2. Tính chất của thủy ngân sunfua

a) Lấy 2 giọt dung dịch $HgCl_2$, thêm 1 giọt dung dịch Na_2S. Để ý màu kết tủa. Thêm tiếp 2 giọt dung dịch Na_2S nữa. Đun nóng cách thủy. Có gì xảy ra. Giải thích.

b) Lấy 2 giọt dung dịch $HgCl_2$, thêm 1 giọt dung dịch Na_2S. Li tâm. Rửa kết tủa thu được với nước.

– Thêm 2 giọt dung dịch HNO_3 đặc vào kết tủa thu được. Đun sôi, kết tủa có tan không ? Thêm tiếp 6 giọt HCl đặc. Đun sôi. Kết tủa có tan không ? Tại sao ?

3. Tính chất oxi hóa – khử

a) Lấy 1 miếng Cu đã đánh sạch. Nhỏ lên đó 1 giọt $HgCl_2$. Quan sát vệt ẩm xuất hiện. Rửa sạch vệt ẩm với nước. Có gì thay đổi ?

b) Tác dụng với $SnCl_2$. Lấy 1 giọt dung dịch $HgCl_2$. Thêm 1 giọt dung dịch $SnCl_2$. Quan sát màu kết tủa. Thêm tiếp 2 giọt dung dịch $SnCl_2$ nữa. Để ý màu kết tủa thay đổi ra sao ?

IV – PHẢN ỨNG CỦA ION Ni^{2+}

1. Quan sát màu dung dịch ion Ni^{2+}

2. Tính chất của niken hidroxit

Làm như trong các thí nghiệm 2b) và 2c) đối với Cu^{2+}.

3. Tính chất của niken sunfua

a) Lấy 2 giọt dung dịch $NiCl_2$. Thêm 2 giọt dung dịch Na_2S. Li tâm ngay. Quan sát màu kết tủa và nước lọc trên kết tủa.

Lấy kết tủa thu được cho tác dụng với HCl 2*M*. Kết tủa có tan không ?

b) Thêm tiếp vào hỗn hợp thu được 2 giọt dung dịch H_2O_2, Đun sôi. Kết tủa có tan không ?

4. Phản ứng với dimetylglioxim

a) Lấy 1 giọt dung dịch $NiCl_2$. Thêm 1 giọt dung dịch đệm axetat và 1 giọt dung dịch dimetylglioxim. Quan sát màu kết tủa.

b) Lấy 1 giọt dung dịch $NiCl_2$. Thêm 1 – 2 giọt dung dịch đệm axetat, 2 – 3 giọt KCN và 1 giọt đimetylglioxim. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

V – PHẢN ỨNG CỦA ION Co^{2+}

1. Quan sát màu dung dịch Co^{2+}

2. Tính chất của coban hidroxit

– Làm như trong các thí nghiệm 2b) đối với Cu^{2+}

– Lấy 1 giọt dung dịch $CoCl_2$, thêm từng giọt dung dịch NH_3 2*M* đến dư. Thêm 1 giọt dung dịch H_2O_2. Quan sát.

– Lấy 1 giọt dung dịch $CoCl_2$. Thêm 1 giọt dung dịch NaOH. Quan sát màu kết tủa. Thêm 1 giọt dung dịch H_2O_2. Quan sát sự đổi màu kết tủa.

– Li tâm lấy kết tủa. Rửa sạch. Chia làm 2 phần. Thêm vào phần một 1 giọt dung dịch HNO_3. Đun sôi. Kết tủa có tan không ?

– Thêm vào phần hai 1 giọt HCl đặc. Đun sôi. Kết tủa có tan không ?

3. Tính chất của coban sunfua

Làm như trong thí nghiệm 3 đối với niken.

4. Phản ứng với NH_4SCN

Lấy 1 giọt dung dịch $CoCl_2$, thêm 2 giọt nước, 4 giọt dung dịch NH_4SCN. Thêm từng giọt axeton, lắc đều dung dịch. Để ý sự biến đổi màu dung dịch.

5. Phản ứng với $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$

Lấy 1 giọt dung dịch $CoCl_2$ vào lỗ tấm sứ, thêm 2 giọt thuốc thử. Dùng đũa thủy tinh cọ nhẹ.

Thêm 1 giọt $ZnCl_2$. Trộn đều. Để ý sự thay đổi màu kết tủa.

VI – HƯỚNG DẪN PHÂN TÍCH HỖN HỢP CÁC CATION NHÓM V

1. Hướng dẫn chung

a) Các cation nhóm V được tách khỏi các cation khác (trừ nhóm II, III) bằng cách chuyển sang phức amin.

b) Tách Hg^{2+} ra khỏi các cation nhóm V bằng tác dụng của Na_2S dư (chuyển thành phức sunfua tan).

c) Phức chất của Cd^{2+} với xianua kém bền nhất so với các phức xianua khác của nhóm V. Có thể dùng KCN để che chúng khi tìm Cd^{2+} bằng Na_2S.

d) Độ tan của CuS bé hơn so với độ tan của NiS, CdS, CoS, vì vậy có thể dùng axit có nồng độ thích hợp để tách chúng.

2. Sơ đồ phân tích *(xem sơ đồ trang 123)*

3. Quy trình phân tích

a) Tách Hg^{2+} ra khỏi các cation khác của nhóm V

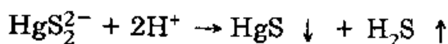
Lấy 3 giọt dung dịch phân tích. Thêm từng giọt dung dịch NH_3 2*M* đến đục, lắc không mất.

Thêm dung dịch Na_2S cho đến dư (độ 5 giọt). Đun nóng cách thủy. Li tâm, tách dung dịch 1 chứa ion HgS_2^{2-} ra khỏi kết tủa 1 của các sunfua khác của nhóm V.

b) Phân tích dung dịch 1

– Lấy 1 giọt dung dịch 1, thêm 2 giọt HCl 2*M* (đến phản ứng axit).

Nếu có Hg^{2+} sẽ có kết tủa đen HgS.



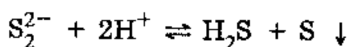
$$HgS_2^{2-} + 2H^+ \rightarrow HgS \downarrow + H_2S \uparrow$$

Sơ đồ phân tích hệ thống hỗn hợp các cation nhóm V.

DD nhóm V
+ NH_3 đến đục
+ Na_2S dư
đun nóng

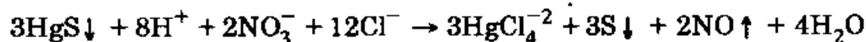
- HgS_2^{2-} + HCl
  - HgS + (HCl + HNO_3) t^o
    - + H_2O + $SnCl_2$ → ↓ Hg_2Cl_2 trắng hoặc ↓ Hg(đen)
    - + Cu → Hg(Cu) (xám sáng)
  - bỏ
- CdS, CuS, NiS, CoS + HCl 1 : 1, t^o
  - Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}
    - + NaAx + HDim → $Ni(Dim)_2$ ↓ đỏ
    - + NH_3 + NH_4SCN + axeton → $Co(SCN)_4^{2-}$ xanh
    - + NH_3 đến kiềm + KCN + Na_2S → ↓CdS vàng
  - CuS, (CdS) + HNO_3 2*M* + $NaNO_2$, t^o
    - + NH_3 đặc → $Cu(NH_3)_4^{2+}$ xanh đậm + HCl đặc + $ZnCl_2$ 1% + $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ → ↓$CuZn[Hg(SCN)_4]_2$ tím đen.
    - bỏ

Khi không có Hg vẫn có thể có kết tủa trắng nhạt của lưu huỳnh.



$$S_2^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S + S \downarrow$$

Đun cách thủy, li tâm bỏ dung dịch 2 và lấy kết tủa 2 của HgS. Hòa tan kết tủa 2 trong vài giọt nước cường toan (3 giọt HCl đặc + 1 giọt HNO_3 đặc).



$$3HgS\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- + 12Cl^- \rightarrow 3HgCl_4^{-2} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Đun nóng dung dịch để đuổi axit dư. Pha loãng bằng một thể tích nước cất. Tìm Hg^{2+} bằng phản ứng với $SnCl_2$ hoặc với Cu.

c) Hòa tan kết tủa 1

Rửa ngay kết tủa 1 với nước cất. Thêm độ 5 giọt HCl 6*M* (1 : 1). Đun sôi.

Li tâm tách dung dịch 3 (chứa Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}) với kết tủa 3 chứa CuS (có thể có một phần CdS).

d) Phân tích kết tủa 3, tìm Cu

Hòa tan kết tủa 3 trong vài giọt HNO_3 2*M* khi đun nóng, có thêm 1 giọt $NaNO_2$.

Thêm NH_3 đặc (độ vài giọt) đến có mùi. Khi có Cu^{2+} sẽ có dung dịch xanh thẫm của phức $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Cũng có thể tìm Cu^{2+} bằng phản ứng với $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ khi có $ZnCl_2$ 1% :

Lấy 1 giọt dung dịch, thêm 1 giọt HCl đặc, 1 giọt $ZnCl_2$ 1%, 2 giọt $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Nếu có Cu^{2+} thì sau 1 phút sẽ có kết tủa tím nhạt hoặc tím thẫm hoặc đen.

e) Phân tích dung dịch 3

– *Tìm Ni^{2+}* : Lấy 1 giọt dung dịch 3, thêm vài giọt dung dịch $NaCH_3COO$, 1 giọt đimetylglioxim, khi có Ni^{2+} sẽ có dung dịch màu đỏ hoặc kết tủa đỏ.

– *Tìm Co^{2+}* : Lấy 1 giọt dung dịch 3, thêm 1 giọt NH_3 đặc, 4 giọt dung dịch NH_4SCN, vài giọt axeton. Có màu xanh của phức $Co(SCN)_4^{2-}$ khi có coban.

– *Tìm Cd^{2+}* : Lấy 1 giọt dung dịch 3, thêm từng giọt NH_3 đặc đến có mùi. Thêm 2 giọt dung dịch KCN, 1 giọt dung dịch Na_2S. Nếu không có kết tủa vàng CdS xuất hiện mà lại có kết tủa đen thì phải lặp lại thí nghiệm và dùng dư thêm KCN.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Nêu đặc tính quan trọng nhất của các cation nhóm V.

2. Nhỏ chậm dung dịch NH_3 vào các dung dịch sau cho đến dư :

a) $NiCl_2$, b) $CoCl_2$, c) $CuSO_4$, d) $HgCl_2$,

e) $Cd(ClO_4)_2$.

Có hiện tượng gì xảy ra ? Viết phương trình phản ứng.

3. Cho dung dịch NaOH vào các dung dịch trên cho đến dư rồi đun nóng. Có hiện tượng gì xảy ra ?

4. a) Cho dung dịch NaOH dư vào dung dịch $CoCl_2$. Thêm vài giọt H_2O_2. Đun nóng. Có hiện tượng gì xảy ra ?

b) Có những phương pháp gì có thể dùng để hòa tan kết tủa thu được ? Viết phương trình phản ứng.

5. Cho từng giọt dung dịch NH_3 vào dung dịch $CoCl_2$ cho đến dư. Thêm 2 giọt H_2O_2. Có hiện tượng gì xảy ra ?

6. Nêu rõ màu sắc, tính tan trong nước, trong HCl, trong HNO_3 của các sunfua nhóm V.

7. Viết phương trình phản ứng hòa tan CuS trong H_2SO_4 loãng khi có H_2O_2.

8. Thêm NaOH dư vào dung dịch $CuSO_4$. Thêm NH_4NO_3 cho đến dư. Có hiện tượng gì xảy ra ? Viết phương trình phản ứng.

9. Cho H_2S vào dung dịch $HgCl_2$. Lấy kết tủa thu được, rửa sạch rồi cho tác dụng với dung dịch Na_2S dư. Cho từng giọt dung dịch HCl vào hỗn hợp thu được. Có gì xảy ra ?

10. Nêu rõ điều kiện phản ứng giữa Ni^{2+} và đimetylglioxim.

11. Nêu rõ điều kiện phản ứng giữa Co^{2+} và NH_4SCN.

12. Nhỏ từng giọt dung dịch $SnCl_2$ vào dung dịch $Hg(NO_3)_2$ cho đến dư. Có gì xảy ra ? Nếu làm thí nghiệm theo thứ tự ngược lại thì có hiện tượng gì ?

13. Cho dung dịch KCN dư vào dung dịch chứa Co^{2+}, Cd^{2+}, trong NH_3 dư. Thêm vài giọt Na_2S. Có gì xảy ra ? Viết phương trình phản ứng .

14. Lập sơ đồ phân tích các ion trong các hỗn hợp sau :

a) Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} ;

b) Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} ;

c) Hg^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} ;

d) Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, NH_3 dư.

15. Hãy tìm cách nhận ra Co^{2+} và Ni^{2+} trong các hỗn hợp sau :

a) Co^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} ;

b) Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} ;

c) Co^{2+}, Ag^{+}.

16. Hãy tìm cách phát hiện các cation nhóm V trong hỗn hợp của chúng mà không cần tách.

17. Hãy tìm các cách phân biệt các hóa chất sau :

a) $AlCl_3$; $Cd(NO_3)_2$; $AgNO_3$; $BaCl_2$

b) $CdSO_4$; $Hg(NO_3)_2$; $Pb(NO_3)_2$; $BaCl_2$

c) $ZnCl_2$; $Al(NO_3)_3$; $Pb(NO_3)_2$

d) $CdSO_4$; $AgNO_3$; $CaCl_2$; $Ba(NO_3)_2$

Được dùng thêm một thuốc thử.

18. Hãy nhận biết các ion trong các hỗn hợp sau :

a) Ba^{2+}, Zn^{2+}, Ag^{+}, Pb^{2+}

b) Cd^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}

c) Cu^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}

d) Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}.

Chương 8

CÁC CATION TẠO HIĐROXIT ÍT TAN TRONG KIỀM DƯ VÀ TRONG DUNG DỊCH AMONIAC (NHÓM CATION VI)

Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}(Ti^{IV}, Zr^{IV}, UO_2^{2+}, Th^{4+}, v.v...)

§8.1. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC CATION NHÓM VI

I – SẮT

$$Fe = 55,8 \ ; \ (Ar)\ 3d^6\ 4s^2$$

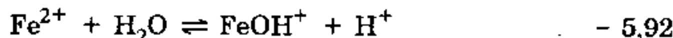
I–1. Tính chất chung

Sắt có các trạng thái oxi hóa 0, II, III, VI.

Quan trọng nhất là Fe(II) và Fe(III). Sắt (II) có tính chất tương tự Mn(II), Zn(II), Ni(II) và Co(II).

1. Tính chất axit – bazơ

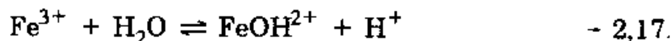
a) Dung dịch Fe^{2+} xanh nhạt, có phản ứng axit yếu (pH của dung dịch 0,01*M* vào khoảng 4).



$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{+} + H^{+} \qquad -5,92$$

Dung dịch Fe^{3+} (dung dịch muối nitrat hoặc peclorat) không màu hoặc hơi tím. Dung dịch Fe(III) trong HCl và H_2SO_4 có màu hơi vàng của các phức chất tương ứng.

Dung dịch Fe^{3+} có phản ứng axit mạnh hơn (pH của dung dịch 0,01*M* vào khoảng 1,9).



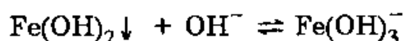
$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^{+} \qquad -2,17$$

b) Khi kiềm hóa dung dịch Fe^{2+} thì bắt đầu từ pH ≈ 6,6 có kết tủa trắng $Fe(OH)_2$ (từ dung dịch Fe^{2+} 0,01*M*). Kết tủa

này bị oxi hóa nhanh trong không khí, chuyển thành hỗn hợp hiđroxit fero–feric $Fe_3(OH)_8$ màu xanh ve hoặc $Fe_4(OH)_{10}$ màu đen và cuối cùng là $Fe(OH)_3$ màu đỏ nâu.

Kết tủa $Fe(OH)_3$ tách ra từ dung dịch Fe^{3+} 0,01*M* ở pH ≈ 2. Tuy vậy, kết tủa vẫn có thể tồn tại ở trạng thái keo trong dung dịch trung tính.

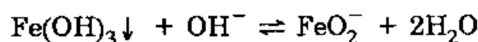
c) Thực ra $Fe(OH)_2$ và cả $Fe(OH)_3$ cũng tan rất ít trong kiềm dư :



$$Fe(OH)_2\downarrow + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3^-$$

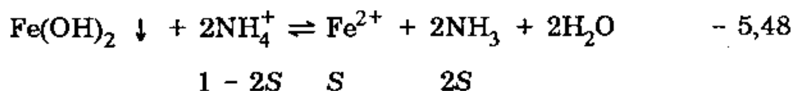


$$Fe(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_4^{2-}$$



$$Fe(OH)_3\downarrow + OH^- \rightleftharpoons FeO_2^- + 2H_2O$$

d) $Fe(OH)_2$ tan một phần trong dung dịch NH_4Cl. Chẳng hạn, trong NH_4Cl 1*M*, độ tan của $Fe(OH)_2$ là $9{,}4 \cdot 10^{-3}$ *M*.



$$Fe(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \qquad -5{,}48$$

$$1-2S \qquad S \qquad 2S$$

$$\frac{(2S)^2 \cdot S}{(1-2S)^2} = 10^{-5{,}48} \rightarrow S \approx 9{,}4 \cdot 10^{-3}\ M$$

Tuy vậy, không khí oxi hóa nhanh $Fe(OH)_2$ thanh $Fe(OH)_3$, vì vậy kết tủa thực tế không tan trong NH_4Cl. Cũng vậy, khi cho hỗn hợp $NH_4Cl + NH_3$ vào dung dịch Fe^{2+} thì mới đầu kết tủa xuất hiện rất chậm và cuối cùng ta vẫn được kết tủa keo $Fe(OH)_3$.

2. Tính chất tạo phức

a) Các phức của Fe^{2+} với clorua, sunfat, thiosunfat, thioxianat ít bền. Các phức oxalat, axetat, tatrat, sunfoxalixilat tương đối bền. Các phức rất bền với xianua $Fe(CN)_6^{4-}$ ($\lg\beta_6 = 24$), với EDTA ($\lg\beta = 14{,}33$), đimetylglioxim $Fe(Dim)_2$ ($\lg\beta_2 = 7{,}25$), o–phenantrolin ($\lg\beta_1 = 5{,}86$; $\lg\beta_2 = 11{,}11$; $\lg\beta_3 = 20{,}14$). Các phức chất với α, α' – đipiriđin, α– nitrozo β – naphtol, natri đietylđithiocacbamat đều bền.

b) Các phức chất của Fe^{3+} nhiều hơn và bền hơn các phức chất tương ứng của Fe^{2+}.

Các phức với clorua màu vàng chanh, phức với sunfat màu vàng, các phức với bromua, nitrat, iođua ít bền.

Các phức tương đối bền : phức với thioxianat $Fe(SCN)_n^{n-3}$ ($\lg\beta_{1-5}$ = 3,03 ; 4,97 ; 6,37 ; 7,17 ; 7,19), phức với axetat, tatrat, sunfoxalixilat tương đối bền.

Các phức với florua FeF_n (n = 1 – 6) ($\lg\beta_{1-3}$ = 5,28 ; 9,30 ; 12,06), EDTA ($\lg\beta$ = 24,2), HPO_4^{2-} ($\lg\beta$ = 9,4), CN^- ($\lg\beta_6$ = 42) là các phức khá bền. Phức với florua bền, không màu, thường được dùng để che Fe^{3+} khi nó cản trở quy trình phân tích các ion khác.

3. Tính chất oxi hóa – khử

a) Fe có tính khử mạnh



$$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe \qquad E^o_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$$

Fe tan được trong các axit loãng, khử được nhiều ion kim loại thành kim loại tương ứng (Ag, Sb, Pb, v.v...).

Trong dung dịch kiềm, khi đun nóng Fe khử được ion H^+ của H_2O tạo thành H_2 và các sản phẩm chính là Fe_3O_4 hoặc $(FeO_2)_2Fe$ màu đen.



b) $$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$$

Trong môi trường axit Fe^{3+} có tính oxi hóa và Fe^{2+} có tính khử.

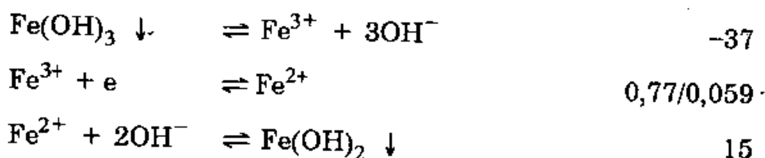
Fe^{3+} có thể oxi hóa được nhiều chất khử (H_2S, I^-, Sn^{2+}, SO_2, $S_2O_3^{2-}$, v.v...).

Fe^{2+} có thể khử được nhiều chất oxi hóa (MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, NO_3^-, O_2, v.v...).

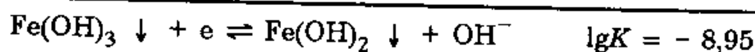
Khi có các chất tạo phức mạnh với Fe^{3+} thì thế giảm xuống và tính khử của Fe^{2+} tăng lên, tính oxi hóa của Fe^{3+} giảm đi.

Chẳng hạn, trong dung dịch H_3PO_4 1,7*M* ở pH = 0, thế thực của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} giảm xuống chỉ còn 0,52*V* (do tạo phức photphat).

Trong môi trường kiềm, do độ tan của $Fe(OH)_3$ bé hơn độ tan của $Fe(OH)_2$ nên thế oxi hóa-khử của cặp $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$ cũng giảm hẳn xuống :



$$Fe(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^- \qquad -37$$
$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad 0,77/0,059$$
$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2\downarrow \qquad 15$$



$$Fe(OH)_3\downarrow + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2\downarrow + OH^- \qquad \lg K = -8,95$$

hay $E^o = -0,52V$

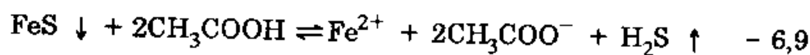
Vì vậy trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu Fe(II) khử I_2 chứ không phải Fe(III) oxi hóa I^- như trong môi trường axit. Ion NO_3^- có thể bị khử thành NH_4^+. Hiđroxit $Fe(OH)_2$ bị O_2 không khí oxi hóa nhanh, nó khử được nhiều ion kim loại (Ag^+, Bi^{3+}, Hg^{2+}, Sb(III), As(III)) thành kim loại tương ứng.

c) Fe(VI) tồn tại trong dung dịch kiềm mạnh ở trạng thái ion ferat FeO_4^{2-}. Nó có tính oxi hóa mạnh nên không bền : $E^o_{FeO_4^{2-}/Fe^{3+}} = 2,2V$ ở pH = 0 và bằng 0,71*V* trong dung dịch kiềm mạnh. Trong phân tích ít gặp ion FeO_4^{2-}.

4. Hợp chất ít tan

a) Các muối fero ít tan : FeC_2O_4, $FeCO_3$, $FeCrO_4$, FeS, oxinat $Fe(oxin)_2$, v.v...

FeS màu đen, tan trong HCl và ngay cả trong CH_3COOH, ví dụ trong CH_3COOH 1*M* độ tan của FeS là $S \approx 1,3 . 10^{-2}$ *M*.



$$FeS\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2S\uparrow \qquad -6,9$$



C	1				
[ ]	1 – *S*	*S*	2*S*	*S*	

tính ra $S \approx 1,3 . 10^{-2}M$.

Vì vậy khi cho H_2S lội qua dung dịch Fe^{2+} trong môi trường axit thì không có kết tủa xuất hiện. Chẳng hạn, khi bão hòa dung dịch Fe^{2+} 0,01*M* ở pH = 2 bằng H_2S thì

$$[S^{2-}] = 10^{-19,92} \cdot 0{,}1 \cdot (10^2)^2 = 10^{-16,92}$$

tích số ion $C_{Fe^{2+}} \cdot C_{S^{2-}} = 10^{-2} \cdot 10^{-16,92} = 10^{-18,92} < K_{sFeS}\ (10^{-17,3})$

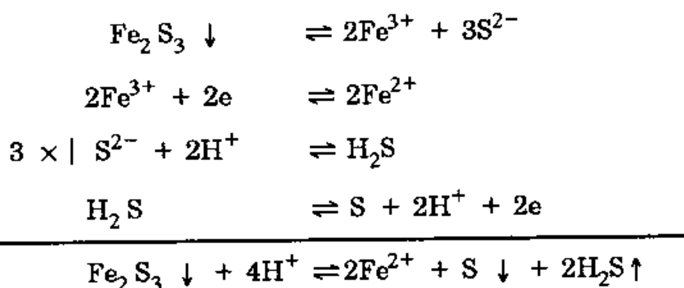
vì vậy không có kết tủa FeS.

Sát (II) ferixianua $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ ít tan, có màu xanh thẫm đặc trưng.

b) Các hợp chất ít tan của Fe(III) đều khó tan hơn các hợp chất tương ứng của Fe(II).

Các anion bazơ (CO_3^{2-}, $B_4O_7^{2-}$,...) tạo kết tủa hiđroxit. $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (−40,5) màu xanh đậm (xanh phổ), v.v...

Sunfua Fe_2S_3 (−88) màu đen chỉ bền trong dung dịch kiềm. Trong dung dịch axit, kết tủa tan tạo thành ion Fe^{2+} :



$$Fe_2S_3\downarrow \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3S^{2-}$$

$$2Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons 2Fe^{2+}$$

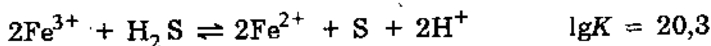
$$3 \times |\ S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$$

$$H_2S \rightleftharpoons S + 2H^+ + 2e$$

$$Fe_2S_3\downarrow + 4H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + S\downarrow + 2H_2S\uparrow$$

Nếu môi trường không quá axit thì được hỗn hợp FeS + S.

Khi cho H_2S lội qua dung dịch Fe^{3+} thì chỉ xảy ra hiện tượng khử Fe^{3+} thành Fe^{2+}.



$$2Fe^{3+} + H_2S \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + S + 2H^+ \qquad \lg K = 20{,}3$$

Phản ứng coi như xảy ra hoàn toàn làm giải phóng ra ion H^+. Chẳng hạn, nếu cho H_2S đi qua dung dịch Fe^{3+} 0,01*M* thì nồng độ H^+ giải phóng ra sẽ là 10^{-2} *M* và theo như tính toán ở trên thì không có FeS xuất hiện.

I-2. Phản ứng phát hiện sắt

1. Fe^{2+}

a) Tác dụng của kali ferixianua $K_3[Fe(CN)_6]$

Ion $Fe(CN)_6^{3-}$ tác dụng với ion Fe^{2+} tạo được kết tủa xanh đặc trưng $Fe_3[Fe(CN_6)]_2$ (xanh tuôc bun). Thuốc thử không tạo kết tủa với ion Fe^{3+}.

Phải tiến hành phản ứng ở pH < 7. Phải tránh sự có mặt các chất oxi hóa có thể oxi hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} và các chất khử được $Fe(CN)_6^{3-}$ thành $Fe(CN)_6^{4-}$.

b) Tác dụng của dimetylglioxim HDim

HDim tạo với ion Fe^{2+} trong dung dịch đệm $NH_3 + NH_4Cl$ phức chất màu đỏ, nhạt dần trong không khí.

Độ nhạy 5. 10^{-5} *ion-g/l.*

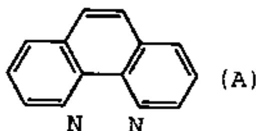
Chú ý : – Khi có Fe^{3+} thì sẽ có kết tủa nâu $Fe(OH)_3$ có thể kéo theo Fe^{2+} dưới dạng Fe_3O_4. Cần phải che Fe^{3+} bằng NaF hoặc axit tatric.

– Ion Ni^{2+} cũng cho phản ứng tương tự. Cần phải che Ni^{2+} bằng KCN dư.

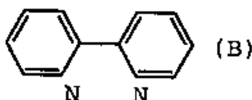
– Ion Cu^{2+} cho phức chất $Cu(NH_3)_4^{2+}$ màu xanh gây cản trở phản ứng. Có thể che bằng KCN.

– Ion Mn^{2+} kết tủa dưới dạng hiđroxit và bị oxi hóa thành $MnO(OH)_2$ màu nâu, ion Co^{2+} tạo phức $Co(NH_3)_6^{2+}$ và bị oxi hóa thành $Co(NH_3)_6^{3+}$ màu hồng cản trở phản ứng.

c) Tác dụng của o-phenantrolin (A) hoặc α, α'-dipiridin (B)



(A)



(B)

Cả 2 tạo được phức màu đỏ với Fe^{2+} FeL_3^{2+} (L = phối tử).

Trong dung dịch nước (pH = 3 - 9)

$$\varepsilon_{508nm} = 1,1 \, . \, 10^4 \text{ (phức } Fe(Phen)_3^{2+}\text{)}$$

$$\varepsilon_{522nm} = 8,65 \, . \, 10^3 \text{ (phức } Fe(Dipi)_3^{2+}\text{)}$$

Phản ứng khá đặc trưng.

Các ion có màu cản trở phản ứng nếu nồng độ của chúng lớn. Khi pha loãng dung dịch và dùng lượng thuốc thử tăng lên thì sẽ loại trừ được các ảnh hưởng cản trở này.

2. Fe^{3+}

a) Tác dụng với kali feroxianua $K_4[Fe(CN)_6]$

Ion $Fe(CN)_6^{4-}$ tác dụng với ion Fe^{3+} tạo được kết tủa xanh đậm $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (thường gọi là xanh phổ).

Chú ý : – Phải thực hiện phản ứng ở pH < 7.

– Lượng dư thuốc thử tạo thành dung dịch keo.

– Các chất oxi hóa mạnh oxi hóa $Fe(CN)_6^{4-}$ thành $Fe(CN)_6^{3-}$. Các chất khử mạnh khử Fe^{3+} thành Fe^{2+}.

b) Tác dụng của KSCN

Ion SCN^- tác dụng với ion Fe^{3+} trong môi trường axit tạo thành phức màu đỏ. Thành phần phức chất thay đổi tùy theo nồng độ ion SCN^- : $FeSCN^{2+}$, $Fe(SCN)_2^+$, $Fe(SCN)_3$, $Fe(SCN)_5^{2-}$, v.v... Phức $Fe(SCN)_3$ tan nhiều trong các dung môi hữu cơ (ete, rượu amylic, v.v...).

Độ nhạy 5.10^{-5} *ion-g/l*.

Chú ý : – Phải thực hiện phản ứng trong môi trường axit, vì ngay ở pH ≈ 2 đã có kết tủa $Fe(OH)_3$ làm phá hủy phức.

– Khi có các chất oxi hóa cần cho dư thuốc thử vì một phần ion SCN^- bị oxi hóa.

– Các ion Cl^-, SO_4^{2-} với nồng độ cao sẽ làm giảm độ nhạy của phản ứng vì chúng cũng tạo phức với Fe^{3+}.

– Khi có các cation tạo phức với SCN^-, ví dụ Hg^{2+}, thì phải dùng dư thuốc thử.

– Các ion có màu cản trở phản ứng. Khi có nhiều Cu^{2+} thì nên thêm vài giọt HSO_3^- để khử Cu^{2+} thành Cu(I). Nhưng sau đó phải thêm ete để chiết $Fe(SCN)_3$, nếu không nó sẽ bị HSO_3^- làm mất màu chậm.

Chú ý rằng ion SCN^- tạo được phức màu không chỉ với Fe^{3+} mà còn với Co^{2+} (xanh), Bi^{3+} (vàng) và Cu^{2+} (nâu).

II – MAGIE

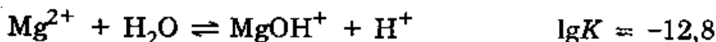
$$Mg = 24{,}31 \ ; \ (Ne)\ 3s^2$$

Magie nằm trong phân nhóm chính nhóm II bảng tuần hoàn, tính chất gần giống Be và Zn, chỉ có một trạng thái oxi hóa duy nhất là Mg^{2+}.

II-1. Tính chất chung

1. Tính chất axit – bazơ

Dung dịch nước của ion Mg^{2+} không màu, có phản ứng gần như trung tính



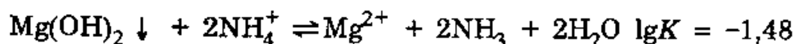
$$Mg^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MgOH^+ + H^+ \qquad \lg K = -12{,}8$$

pH của dung dịch 0,01*M* vào khoảng 7.

Magie hiđroxit ít tan trong nước ($\lg K_s = -11$)

pH bắt đầu kết tủa $Mg(OH)_2$ từ dung dịch 0,01*M* là 10 và pH kết tủa hoàn toàn là 12,5.

$Mg(OH)_2$ tan được trong dung dịch muối amoni :



$$Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \quad \lg K = -1{,}48$$

Hỗn hợp $NH_3 + NH_4Cl$ cùng nồng độ (pH ≈ 9,24) không làm kết tủa được $Mg(OH)_2$ từ dung dịch 0,01*M*, vì lúc đó

$$C^2_{OH^-} \cdot C_{Mg^{2+}} = 10^{-11,52} < K_{s(Mg(OH)_2)}\ (10^{-11}).$$

Vì vậy khi thêm NH_3 vào dung dịch axit của các cation nhóm V, VI thì ion Mg^{2+} sẽ ở lại dung dịch cùng với các cation nhóm V.

2. Tính chất tạo phức

Các phức chất của ion Mg^{2+} thường rất ít bền : phức với sunfat, florua, axetat, clorua, amoniac, v.v...

Một số phức tương đối bền : $MgP_2O_7^{2-}$ ($\lg\beta$ = 7,2) ; MgC_2O_4 (3,43). Phức với EDTA ($\lg\beta$ = 8,69) với Eriocrom đen T ($\lg\beta$ = 7) được ứng dụng trong phân tích chuẩn độ xác định nồng độ ion Mg^{2+}.

3. Tính chất oxi hóa - khử



$$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg \qquad E^{o}_{Mg^{2+}/Mg} = -2{,}37V$$

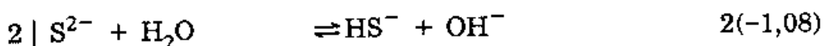
Magie có tính khử cực mạnh. Nó khử chậm ion H^+ của nước (khi đánh sạch lớp oxit trên bề mặt kim loại). Mg tan trong các axit. Nó khử được phần lớn các ion kim loại thành kim loại tương ứng (Sb, Sn, Cd, As, v.v...).

4. Hợp chất ít tan

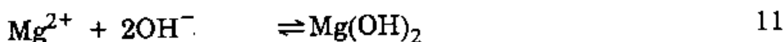
Một số muối ít tan của magie : asenat, oxalat, cacbonat, florua, photphat $Mg_3(PO_4)_2$, $MgNH_4PO_4$, oxinat $Mg(C_9H_6NO)_2$.

Khi thêm chậm muối kiềm của các axit yếu như sunfua, cacbonat, borat, silicat, v.v... vào dung dịch Mg^{2+} thì có kết tủa $Mg(OH)_2$ xuất hiện (khi đạt tới tích số tan của hiđroxit).

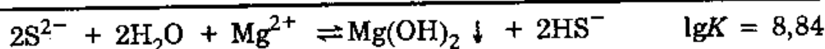
Chẳng hạn, khi thêm Na_2S vào dung dịch Mg^{2+}



$$2\,|\; S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad 2(-1{,}08)$$



$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2 \qquad 11$$

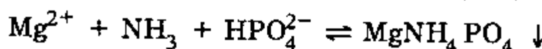


$$2S^{2-} + 2H_2O + Mg^{2+} \rightleftharpoons Mg(OH)_2\downarrow + 2HS^- \qquad \lg K = 8{,}84$$

Khi thêm dư thuốc thử thì có thể xuất hiện muối ít tan và trong thực tế thường thu được hỗn hợp hiđroxit và muối ít tan của magie (như trường hợp cacbonat, oxalat, v.v...).

III–2. Phản ứng phát hiện ion Mg^{2+}

Phản ứng với Na_2HPO_4. Khi có NH_3 thì Na_2HPO_4 tạo được với ion Mg^{2+} kết tủa trắng, tinh thể $MgNH_4PO_4$



$$Mg^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons MgNH_4PO_4 \downarrow$$

Chú ý :

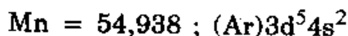
– Phản ứng phải thực hiện trong dung dịch có pH > 7. Cần phân biệt kết tủa tinh thể $MgNH_4PO_4$ với kết tủa trắng vô định hình của $Mg(OH)_2$. Việc thêm NH_4Cl là cần thiết để ngăn sự tạo thành kết tủa hiđroxit. Tuy vậy, khi cho quá dư NH_4Cl thì kết tủa $MgNH_4PO_4$ sẽ tan một phần do tạo phức $MgCl_3^-$ hoặc $MgCl_4^{2-}$.

– Việc đun nóng lên 75 - 100°*C* làm cho kết tủa tinh thể dễ tạo thành.

– Khi hàm lượng Mg^{2+} bé thì có thể tạo thành dung dịch quá bão hòa. Cần phải dùng đũa thủy tinh cọ nhẹ ở thành ống nghiệm.

– Ion Li^+ và các cation khác (trừ các cation kim loại kiềm) phải được tách trước vì chúng tạo thành photphat khó tan. Trong trường hợp này người ta thêm vài hạt Zn vào dung dịch. Đun sôi. Li tâm, tách bỏ kết tủa các kim loại (Pb, Bi, Cu, Ag, Sb, Sr, Cd) bám trên Zn. Thêm H_2SO_4 vào dung dịch rồi li tâm để tách bỏ kết tủa sunfat các cation nhóm II. Thêm dung dịch NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ và $(NH_4)_2C_2O_4$, vài giọt H_2O_2. Đun sôi. Li tâm tách bỏ kết tủa các hiđroxit sắt, nhôm, crom, các cacbonat, canxi oxalat, $MnO(OH)_2$. Trong dung dịch chỉ còn lại ion Mg^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} (trong dung dịch nitrat). Thêm Na_2HPO_4 và NH_3 vào dung dịch để tìm ion Mg^{2+}.

III – MANGAN



$$Mn = 54{,}938 \; ; \; (Ar)3d^5 4s^2$$

III–1. Tính chất chung

Mangan nằm trong phân nhóm phụ nhóm VII của bảng tuần hoàn, nó có các trạng thái oxi hóa từ I đến VII.

Mn(I) chỉ tồn tại ở dạng phức rắn $K_5[Mn(CN)_6]$.

Các trạng thái oxi hóa bền : Mn^{2+}, MnO_4^- ; MnO_4^{2-} chỉ bền trong môi trường kiềm. $Mn(OH)_2$ bị oxi hóa nhanh trong không khí tạo thành $MnO(OH)_2$. Mn(III) không tồn tại dưới dạng ion Mn^{3+} trong dung dịch. Nó chỉ tồn tại dưới dạng phức chất (với oxalat, photphat, clorua, florua, v.v...).

Mn(IV) cũng không tồn tại ở trạng thái cation Mn^{4+} trong dung dịch. Nó có mặt dưới dạng các ion phức (với clorua, florua, v.v...).

1. Tính chất axit - bazơ

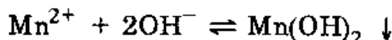
a) Dung dịch nước của ion Mn^{2+} màu hồng nhạt, có phản ứng axit yếu :



$$Mn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MnOH^+ + H^+ \qquad \lg K = -10,6$$

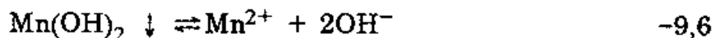
Dung dịch Mn^{2+} 0,01*M* có pH ≈ 6.

Khi kiềm hóa dung dịch Mn^{2+} thì có kết tủa trắng $Mn(OH)_2$ tách ra ở pH > 8,8 (từ dung dịch Mn^{2+} 0,01*M*)

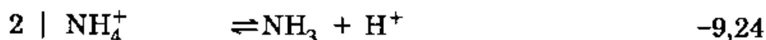


$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2 \downarrow$$

Cũng giống $Mg(OH)_2$, kết tủa tan dễ trong các axit loãng và muối amoni :



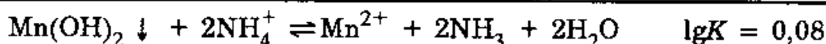
$$Mn(OH)_2 \downarrow \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2OH^- \qquad -9,6$$



$$2 \mid NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad -9,24$$

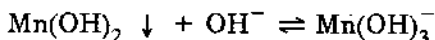


$$2 \mid H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad 14$$



$$Mn(OH)_2 \downarrow + 2NH_4^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \qquad \lg K = 0,08$$

Mangan hiđroxit tan một ít trong kiềm dư do tạo thành phức hiđroxo :



$$Mn(OH)_2 \downarrow + OH^- \rightleftharpoons Mn(OH)_3^-$$

b) Tuy vậy, $Mn(OH)_2$ dễ bị oxi hóa trong không khí tạo thành $MnO(OH)_2$ hay H_2MnO_3 màu nâu rất ít tan trong nước, khó tan trong các axit. Vì vậy nếu dùng hỗn hợp NH_3 + NH_4Cl để

ngăn ngừa sự xuất hiện kết tủa $Mn(OH)_2$ thì không thành công vì một lượng ít $Mn(OH)_2$ xuất hiện lúc đầu chuyển dần sang $MnO(OH)_2$ làm cho cân bằng tạo kết tủa $Mn(OH)_2$ chuyển hoàn toàn sang phải.

c) Axit pemanganic $HMnO_4$ là axit rất mạnh, tương tự $HClO_4$.

2. Tính chất tạo phức

a) Mn^{2+} tạo được các phức chất ít bền với axetat, thioxianat, amoniac, oxalat, sunfat, v.v...

Phức chất tương đối bền với EDTA MnY^{2-} ($\lg\beta = 14$) với α, α' – đipiriđin, o – phenantrolin, hấp thụ chủ yếu trong vùng ánh sáng tử ngoại.

b) Mn(III) tồn tại chủ yếu ở các dạng phức bền, thường có màu đặc trưng : phức cloro $MnCl^{2+}$ nâu đen, phức photphat $MnHPO_4^+$ màu tím, phức sunfat đỏ thẫm, $Mn(CN)_6^{3-}$ đỏ thẫm, phức oxalat $Mn(C_2O_4)_n$ (n = 1 – 3, $\lg\beta_n$ = 10 ; 16,6 ; 19,5) đỏ đen, MnF_5^{2-} đỏ thẫm, $Mn(CH_3COO)_3$ đỏ thẫm.

c) Mn(IV) tồn tại ở dạng phức rất bền : $Mn(CN)_8^{4-}$, $MnCl_6^{2-}$ (đỏ thẫm) và MnF_6^{2-} màu vàng.

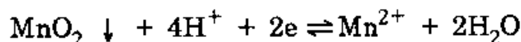
3. Tính chất oxi hóa – khử

a) Mn có tính khử mạnh $E^o_{Mn^{2+}/Mn} = -1,18V$. Nó khử được H_2O và tan dễ trong các axit.

b) Mn(III) có tính oxi hóa mạnh $E^o_{Mn^{III}/Mn^{II}} = 1,5V$. Thế phụ thuộc bản chất các axit có mặt. Trong dung dịch CN^-, Mn(III) mất hẳn tính oxi hóa mạnh do chuyển sang phức với xianua bền hơn phức tương ứng của ion Mn^{2+} :

$$E^o_{Mn(CN)_6^{3-}/Mn(CN)_6^{4-}} = -0,24V$$

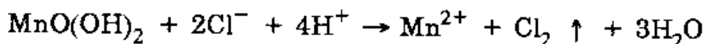
c) Mn(IV) có tính oxi hóa tương đối mạnh :



$$MnO_2 \downarrow + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$$

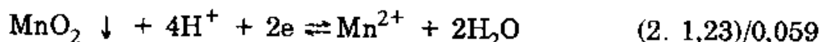
$$E^o_{MnO_2/Mn^{2+}} = 1,23V$$

Thế phụ thuộc nồng độ và bản chất của các axit có mặt. Trong dung dịch HCl 6*N*, $E^{o'} = 1{,}47V$, vì vậy MnO_2 oxi hóa được Cl^-. Do đó ta hiểu tại sao kết tủa $MnO(OH)_2$ hay $MnO_2(H_2O)$ không tan trong HNO_3, H_2SO_4 nhưng lại tan dễ trong HCl đặc.

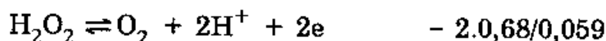


$$MnO(OH)_2 + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 \uparrow + 3H_2O$$

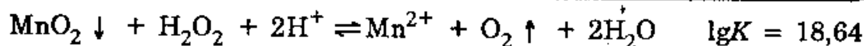
MnO_2 cũng oxi hóa được H_2O_2 trong môi trường axit :



$$MnO_2 \downarrow + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O \qquad (2.\ 1{,}23)/0{,}059$$



$$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e \qquad -\ 2.0{,}68/0{,}059$$

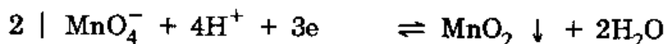


$$MnO_2 \downarrow + H_2O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + O_2 \uparrow + 2H_2O \qquad \lg K = 18{,}64$$

vì vậy kết tủa $MnO(OH)_2$ không tan trong HNO_3 nhưng lại tan được trong HNO_3 khi có H_2O_2.

Mn^{2+} có thể bị oxi hóa thành MnO_2 bởi nhiều chất oxi hóa mạnh như HNO_3 đặc, MnO_4^- ...

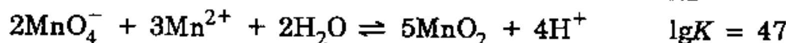
Phản ứng oxi hóa Mn^{2+} bởi MnO_4^- có thể xảy ra khi đun nóng trong dung dịch trung tính hay axit yếu :



$$2\ |\ MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 \downarrow + 2H_2O$$

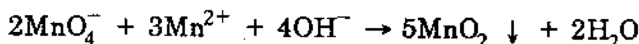


$$3\ |\ Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 \downarrow + 4H^+ + 2e$$



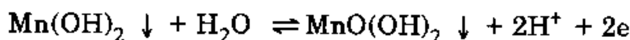
$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2 + 4H^+ \qquad \lg K = 47$$

hoặc trong dung dịch bazơ yếu :



$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 5MnO_2 \downarrow + 2H_2O$$

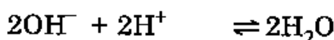
Trong dung dịch kiềm $Mn(OH)_2$ bị oxi hóa trong không khí, đặc biệt nhanh khi có H_2O_2, $S_2O_8^{2-}$, ClO^-, v.v...



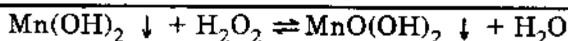
$$Mn(OH)_2 \downarrow + H_2O \rightleftharpoons MnO(OH)_2 \downarrow + 2H^+ + 2e$$



$$H_2O_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$$



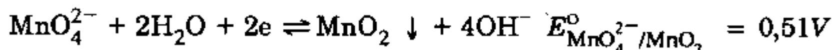
$$2OH^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$$



$$Mn(OH)_2 \downarrow + H_2O_2 \rightleftharpoons MnO(OH)_2 \downarrow + H_2O$$

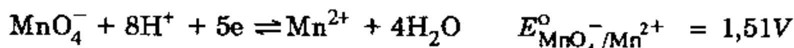
Thực ra, ngoài $MnO(OH)_2$ có thể còn có Mn_2O_3, Mn_3O_4 hiđrat hóa.

d) Mn(VI) MnO_4^{2-} có tính oxi hóa trong môi trường kiềm :



$$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons MnO_2 \downarrow + 4OH^- \quad E^o_{MnO_4^{2-}/MnO_2} = 0,51V$$

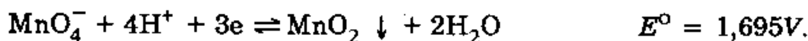
e) Mn(VII) thể hiện tính oxi hóa rất mạnh trong môi trường axit :



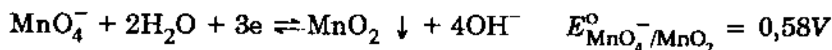
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$$

Trong môi trường axit mạnh, MnO_4^- bị khử thành Mn^{2+}. Nó oxi hóa được Cl^- (thành Cl_2), Fe^{2+}, Sn^{2+}, $C_2O_4^{2-}$ (thành CO_2) khi đun nóng, I^-, H_2O_2, S^{2-}, As(III), v.v...

Khi pH tăng thì khả năng oxi hóa giảm, chỉ có các chất khử rất mạnh mới khử được MnO_4^- thành Mn^{2+} trong môi trường axit yếu, trung tính hoặc kiềm. Còn trong đa số trường hợp nó chỉ bị khử thành MnO_2.



$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 \downarrow + 2H_2O \qquad E^o = 1,695V.$$

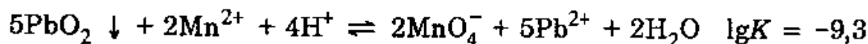


$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 \downarrow + 4OH^- \qquad E^o_{MnO_4^-/MnO_2} = 0,58V$$

Khi có các chất tạo phức mạnh với Mn(III) như F^-, HPO_4^{2-} thì MnO_4^- có thể bị khử thành Mn(III).

Ion Mn^{2+} có thể bị oxi hóa thành MnO_4^- trong môi trường axit bởi các chất oxi hóa rất mạnh như PbO_2 khi có HNO_3, $HBiO_3$, IO_4^- (khi nóng), $S_2O_8^{2-}$ khi có ion Ag^+ làm xúc tác và khi đun nóng.

Phản ứng

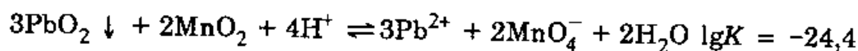


$$5PbO_2 \downarrow + 2Mn^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O \quad \lg K = -9,3$$

diễn ra theo chiều thuận khi đun nóng và khi tăng nồng độ ion H^+.

Phản ứng này được sử dụng để phát hiện ion Mn^{2+}. Tuy vậy, cần lưu ý rằng, một lượng dư dù rất ít ion Mn^{2+} sẽ khử

nhanh ion MnO_4^- thành MnO_2. Đến lượt MnO_2 cũng bị PbO_2 trong HNO_3 oxi hóa thành MnO_4^-.



$$3PbO_2 \downarrow + 2MnO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 3Pb^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \quad \lg K = -24,4$$

Phản ứng diễn ra thuận lợi khi đun nóng và khi tăng nồng độ ion H^+.

Phản ứng không bị cản trở bởi lượng dư MnO_2.

4. Hợp chất ít tan

Có nhiều hợp chất ít tan của Mn^{2+} : cacbonat, asenat, photphat, oxalat, feroxianua, sunfua, v.v...

MnS màu hồng nhạt (màu thịt), tương đối ít tan ($\lg K_s$ = 9,6). Nó tan dễ trong các axit loãng. Khi đun sôi trong Na_2S nó chuyển thành $3MnS.H_2O$ màu lục ; $MnNH_4PO_4$ có tính chất gần giống $MgNH_4PO_4$.

MnO_4^- tạo được một số hợp chất ít tan tương tự ClO_4^-, ví dụ $CsMnO_4$ ($\lg K_s = -4,1$), $RbMnO_4$ (−2,6).

III–2. Phản ứng phát hiện ion Mn^{2+}

1. Oxi hóa bằng PbO_2 khi có HNO_3

Có thể oxi hóa Mn^{2+} hoặc $MnO(OH)_2$ thành MnO_4^- trong môi trường axit bằng hỗn hợp ($PbO_2 + HNO_3$), $(NH_4)_2S_2O_8$ khi có Ag^+ xúc tác.

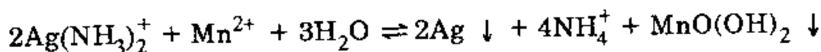
Phản ứng làm xuất hiện màu hồng của ion MnO_4^-. Độ nhạy vào khoảng 5.10^{-5} *ion-g/l* Mn^{2+}.

Chú ý : – Trong dung dịch không được có mặt ion Cl^-, không được cho dư ion Mn^{2+}.

– Một số cation có màu (ví dụ Co^{2+}, Cu^{2+}) làm giảm độ nhạy của phản ứng.

2. Oxi hóa bằng $Ag(NH_3)_2^+$

Trong môi trường NH_3, ion Ag^+ oxi hóa Mn^{2+} thành $MnO(OH)_2$ màu nâu và bị khử thành Ag màu đen :

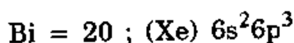


$$2Ag(NH_3)_2^+ + Mn^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons 2Ag\downarrow + 4NH_4^+ + MnO(OH)_2\downarrow$$

Phản ứng được thực hiện dễ dàng trên giấy lọc. Độ nhạy 5.10^{-5} *ion-g/l* Mn^{2+}. Độ nhạy tăng khi đun nóng. Tuy vậy, khi ấy cần làm thí nghiệm trắng, vì giấy lọc có thể khử ion Ag^+ khi đun nóng.

Nếu trong dung dịch có mặt đồng thời cả Mn^{2+} và Ag^+ thì khi nhỏ NH_3 vào dung dịch sẽ có kết tủa đen xuất hiện ngay.

IV – BITMUT



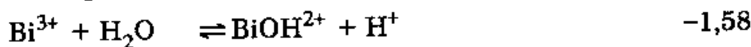
$$Bi = 20 \; ; \; (Xe)\ 6s^2 6p^3$$

IV-1. Tính chất chung

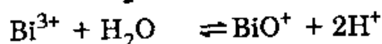
Bitmut nằm trong nhóm V của bảng hệ thống tuần hoàn. Nó có các trạng thái oxi hóa : III, IV, V. Các trạng thái Bi(IV) và Bi(V) chỉ tồn tại ở dạng hợp chất không tan trong nước.

1. Tính chất axit – bazơ

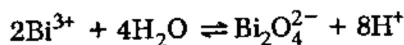
Ion Bi^{3+} không màu, chỉ tồn tại trong các dung dịch axit rất mạnh (pH ≤ 0). Khi tăng pH thì bitmut tồn tại trong dung dịch dưới dạng các ion ngưng tụ khác nhau :



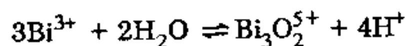
$$Bi^{3+} + H_2O \rightleftharpoons BiOH^{2+} + H^+ \qquad -1{,}58$$



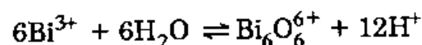
$$Bi^{3+} + H_2O \rightleftharpoons BiO^+ + 2H^+$$



$$2Bi^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Bi_2O_4^{2-} + 8H^+$$

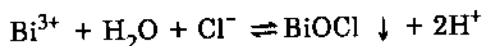


$$3Bi^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Bi_3O_2^{5+} + 4H^+$$



$$6Bi^{3+} + 6H_2O \rightleftharpoons Bi_6O_6^{6+} + 12H^+$$

Ở pH = 1 – 2 đã bắt đầu xuất hiện kết tủa muối bazơ, ví dụ :



$$Bi^{3+} + H_2O + Cl^- \rightleftharpoons BiOCl\downarrow + 2H^+$$

Khi tiếp tục tăng pH sẽ có kết tủa $Bi(OH)_3$ màu trắng. Khi đun nóng có kết tủa vàng BiOOH, hoặc Bi_2O_3 vàng nâu.

Trong dung dịch kiềm đặc $Bi(OH)_3$ tan một phần rất ít và tạo thành BiO_2^-.

2. Tính chất tạo phức

Ion Bi^{3+} tạo được các phức tương đối ít bền với Cl^-, Br^-, SCN^-, v.v..., các phức khá bền với I^- : BiI_4^- ($\lg\beta_4$ = 14,95), BiI_5^{2-} (16,80) và BiI_6^{3-} (18,9) màu da cam ; với oxalat, xitrat, v.v...

Phức chất của Bi^{3+} với đithizon (chiết được trong $CHCl_3$), với oxin, natri đietylđithiocacbamat cũng khá bền và có ứng dụng trong phân tích định lượng xác định Bi^{3+}.

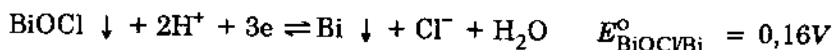
3. Tính chất oxi hóa – khử

a) Bitmut có tính khử tương đối yếu :



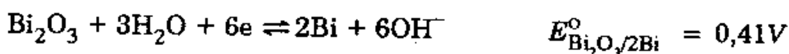
$$Bi^{3+} + 3e \rightleftharpoons Bi\downarrow \qquad E^o_{Bi^{3+}/Bi} = 0,23V$$

Trong môi trường HCl :



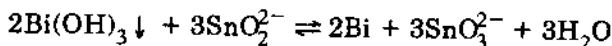
$$BiOCl\downarrow + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi\downarrow + Cl^- + H_2O \qquad E^o_{BiOCl/Bi} = 0,16V$$

Trong dung dịch kiềm :



$$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons 2Bi + 6OH^- \qquad E^o_{Bi_2O_3/2Bi} = 0,41V$$

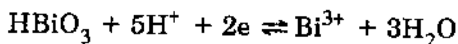
Trong dung dịch kiềm, ion stanit SnO_2^{2-} khử được $Bi(OH)_3$ thành Bi :



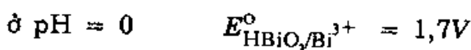
$$2Bi(OH)_3\downarrow + 3SnO_2^{2-} \rightleftharpoons 2Bi + 3SnO_3^{2-} + 3H_2O$$

Bi tan được trong HNO_3, H_2SO_4 đặc nóng.

b) Bi(V) có tính oxi hóa mạnh. Nó oxi hóa được nhiều chất trong môi trường axit khi nguội, ví dụ oxi hóa được Sn^{2+} thành Sn^{4+}, Mn^{2+} thành MnO_4^-



$$HBiO_3 + 5H^+ + 2e \rightleftharpoons Bi^{3+} + 3H_2O$$



$$\text{ở pH} = 0 \qquad E^o_{HBiO_3/Bi^{3+}} = 1,7V$$

4. Hợp chất ít tan

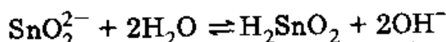
Có nhiều hợp chất ít tan của bitmut : BiOCl, $BiONO_3$, BiOBr ; BiOI (màu da cam) ; BiI_3 đen ; $BiPO_4$ màu trắng ; Bi_2S_3 màu đen ($\lg K_s = -97$) ; các cromat, đicromat màu da cam ; oxalat ; iođat, v.v...

IV-2. Phản ứng phát hiện bitmut

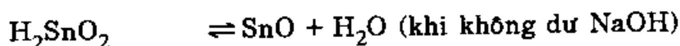
Khử thành Bi bằng stanit :

Trong môi trường kiềm, stanit SnO_2^{2-} khử được Bi(III) tạo thành Bi kim loại màu đen. Độ nhạy : 5.10^{-4} *ion–g/l* Bi^{3+}.

Chú ý : – Khi đun nóng có thể xuất hiện kết tủa SnO màu nâu

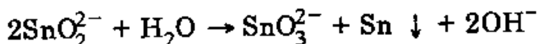


$$SnO_2^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2SnO_2 + 2OH^-$$



$$H_2SnO_2 \rightleftharpoons SnO + H_2O \text{ (khi không dư NaOH)}$$

cũng có thể xuất hiện phản ứng tự oxi hóa – khử của stanit



$$2SnO_2^{2-} + H_2O \rightarrow SnO_3^{2-} + Sn\downarrow + 2OH^-$$

– Hg^{2+} cũng cho phản ứng tương tự.

– Pb^{2+} cũng bị khử chậm. Tuy vậy trong dung dịch bão hòa $PbCl_2$ thì kết tủa chỉ xuất hiện sau 10 – 15 phút.

– Ag^+ cho phản ứng tương tự. Fe^{2+} cũng khử chậm Bi^{3+}. Cần oxi hóa trước bằng H_2O_2. Lượng dư H_2O_2 được đuổi bằng cách đun sôi kĩ dung dịch.

– Lượng lớn các hiđroxit kim loại có màu sẽ cản trở phản ứng.

§8.2. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

I – PHẢN ỨNG CỦA ION Fe^{2+}

1. Quan sát màu dung dịch muối Fe(II).

2. Tính chất của sắt (II) hiđroxit

a) Lấy 2 giọt dung dịch muối Fe^{2+} ($FeSO_4$ hoặc $FeCl_2$, gọi tắt là dung dịch Fe^{2+}) thêm 2 giọt dung dịch NaOH 2*M*. Quan sát màu kết tủa ngay khi kết tủa mới tách ra.

Thêm tiếp 2 giọt NaOH nữa. Kết tủa có tan không ? Lắc đều hỗn hợp trong không khí. Quan sát sự thay đổi màu của kết tủa.

b) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{2+}, thêm 1 giọt dung dịch NaOH 2*M*. Để ý màu kết tủa. Thêm ngay 1 giọt H_2O_2. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

c) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{2+}, thêm tiếp từng giọt dung dịch NH_3 2*M*. Lắc đều. Kết tủa có tan trong NH_3 dư không ?

d) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{2+}, thêm 2 giọt dung dịch NH_4Cl 2*M*.

Thêm 1 giọt dung dịch NH_3 2*M*. Quan sát hiện tượng. Lắc đều dung dịch. Quan sát. Giải thích.

3. Tính chất của sắt (II) sunfua

a) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{2+}, thêm 1 giọt dung dịch HCl 2*M*, thêm 1 – 2 giọt dung dịch bão hòa H_2S. Có hiện tượng gì xảy ra ?

– Thêm tiếp 1 – 2 giọt dung dịch NH_3 2*M*. Có gì xảy ra ?

b) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{2+}. Thêm 1 giọt dung dịch Na_2S. Để ý màu kết tủa.

– Li tâm lấy kết tủa, rửa với nước. Hòa tan trong 2 giọt CH_3COOH đặc khi đun nóng. Kết tủa có tan không ? Thử suy luận về tính tan của kết tủa trong HCl, HNO_3.

4. Phản ứng với kali ferixianua $K_3[Fe(CN)_6]$

Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{2+}, thêm 1 giọt dung dịch thuốc thử. Để ý màu kết tủa. Thêm 2 giọt dung dịch NaOH 2*M*. Màu kết tủa có bị thay đổi không ?

5. Phản ứng với dimetylglioxim

Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{2+}, thêm 1 giọt NH_4Cl 2*M*, 1 giọt thuốc thử, 1 – 2 giọt NH_3. Quan sát màu kết tủa.

Nhỏ vào dung dịch thu được 2 giọt NaOH 2*M*. Có gì thay đổi không ?

II – PHẢN ỨNG CỦA ION Fe^{3+}

1. Quan sát màu dung dịch muối Fe(III).

2. Tính chất của sắt (III) hidroxit

a) Lấy 1 giọt dung dịch muối sắt (III) (dung dịch Fe^{3+}), thêm 2 giọt dung dịch NaOH 2*M*. Quan sát màu kết tủa. Thêm vài giọt dung dịch NaOH nữa. Kết tủa có tan không ?

b) Li tâm lấy kết tủa, cho tác dụng với 2 giọt dung dịch HCl 2*M*. Kết tủa có tan không ?

c) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{3+}, thêm từng giọt dung dịch NH_3 2*M*. Kết tủa có tan trong NH_3 dư không ?

3. Tính chất của sắt (III) sunfua

a) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{3+}. Thêm 1 giọt HCl 2*M*. Thêm 1 – 2 giọt nước H_2S. Có gì xảy ra ?

b) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{3+}. Thêm 1 giọt dung dịch Na_2S. Quan sát màu kết tủa.

Li tâm lấy kết tủa. Chia làm 2 phần. Thử tính tan của kết tủa trong CH_3COOH 2*M* và trong HCl 2*M*.

4. Phản ứng với kali feroxianua $K_4[Fe(CN)_6]$

a) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{3+}, thêm 1 giọt dung dịch thuốc thử. Quan sát màu kết tủa. Cho thêm vài giọt NaOH 2*M*. Có gì thay đổi không ?

b) Lặp lại thí nghiệm trên nhưng thêm 2 giọt HCl 2*M* (thay cho NaOH).

5. Phản ứng với amoni thioxianat NH_4SCN

Lấy 2 giọt dung dịch Fe^{3+}, thêm 10 giọt H_2O, 2 giọt dung dịch NH_4SCN. Để ý màu dung dịch. Chia hỗn hợp làm hai phần :

a) Thêm vào phần 1 từng giọt NaF. Lắc đều. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

b) Thêm vào phần 2 từng giọt Na_2CO_3. Lắc đều. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

6. Tính chất oxi hóa - khử

a) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{3+}. Thêm 1 giọt dung dịch HCl và 1 giọt dung dịch KI. Quan sát màu dung dịch.

b) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{3+}, thêm 1 giọt dung dịch HCl và tiếp 1 giọt dung dịch $SnCl_2$. Thêm vào dung dịch 1 giọt NH_4SCN. Có gì xảy ra ? Thêm tiếp 1 giọt dung dịch $K_3Fe(CN)_6$. Có gì xảy ra ? Giải thích.

c) Lấy 1 giọt dung dịch Fe^{3+}, thêm 2 giọt dung dịch NaF, 1 giọt dung dịch HCl và 1 giọt dung dịch KI. Quan sát màu dung dịch. So sánh với màu dung dịch thu được trong thí nghiệm a). Giải thích.

III - PHẢN ỨNG CỦA ION Mg^{2+}

1. Quan sát màu dung dịch, thử phản ứng bằng chỉ thị vạn năng.

2. Tính chất của magie hidroxit

a) Lấy 1 giọt dung dịch muối magie (dung dịch Mg^{2+}), thêm 1 giọt NaOH 2*M*. Quan sát màu, trạng thái kết tủa xuất hiện. Thêm tiếp vài giọt dung dịch NaOH nữa. Kết tủa có tan không ?

b) Li tâm lấy kết tủa, thêm 3 giọt NH_4Cl 2*M*. Đun nóng. Kết tủa có tan không ? Tại sao ?

c) Thử suy luận về tính tan của kết tủa trong CH_3COOH, trong HCl 2*M*.

d) Lấy 1 giọt dung dịch Mg^{2+}. Thêm 1 giọt HCl 2*M* Thêm 1 giọt NH_3 2*M*. Có gì xảy ra ? Thêm tiếp từng giọt NH_3 2*M*. Có gì xảy ra ? Giải thích.

3. Phản ứng với Na_2HPO_4

a) Lấy 1 giọt dung dịch Mg^{2+}, thêm 2 giọt dung dịch NH_4Cl 2*M*, 1 giọt NH_3 2*M* và 1 giọt dung dịch Na_2HPO_4. Lắc đều. Đun nóng nhẹ. Để ý màu và dạng kết tủa xuất hiện ; so sánh với màu và dạng kết tủa $Mg(OH)_2$.

b) Thử tính tan của kết tủa trong HCl 2*M*.

IV – PHẢN ỨNG CỦA ION Mn^{2+}

1. Quan sát màu dung dịch và thử phản ứng bằng chỉ thị vạn năng.

2. Tính chất của mangan hidroxit

a) Lấy 1 giọt dung dịch muối mangan (dung dịch Mn^{2+}). Thêm từng giọt NaOH 2*M*. Quan sát màu kết tủa vừa xuất hiện. Lắc đều, theo dõi sự biến đổi màu kết tủa. Kết tủa có tan trong NaOH dư không ?

b) Lấy 1 giọt dung dịch Mn^{2+}. Thêm 1 giọt dung dịch NaOH 2*M*. Thêm từng giọt dung dịch HCl 2*M*. Kết tủa có tan trong HCl không ?

c) Lấy 1 giọt dung dịch Mn^{2+}. Thêm 2 giọt dung dịch NH_4Cl 2*M*. Thêm 1 giọt dung dịch NH_3 2*M*. Có kết tủa không ? Lắc đều dung dịch một lúc. Có kết tủa không ? Giải thích.

d) Lấy 1 giọt dung dịch Mn^{2+}, thêm 1 giọt dung dịch H_2O_2 và 1 giọt dung dịch NaOH 2*M*. Quan sát màu kết tủa xuất hiện.

– Cho vào hỗn hợp từng giọt dung dịch HNO_3 2*M*. Đun nóng nhẹ. Kết tủa có tan không ?

– Li tâm lấy kết tủa thu được. Thêm 2 giọt HCl 2*M*. Đun nóng. Kết tủa có tan không ?

3. Tính chất của mangan sunfua

a) Lấy 1 giọt dung dịch Mn^{2+}, thêm 1 giọt dung dịch HCl 2*M*, 1 giọt dung dịch nước bão hòa H_2S. Có gì xảy ra ?

b) Lấy 1 giọt dung dịch Mn^{2+}, thêm 1 giọt dung dịch Na_2S. Quan sát màu kết tủa. Li tâm lấy kết tủa. Thử tính tan trong CH_3COOH 2*M*, trong HCl 2*M*.

4. Tính chất oxi hóa – khử

a) Lấy 0,5 *ml* HNO_3 2*M*, thêm một ít PbO_2 (bằng hạt gạo). Đun sôi. Để lắng. Quan sát màu dung dịch nước trong trên tướng rắn. Cho 1 giọt dung dịch $Mn(NO_3)_2$ vào 1 ống nghiệm khác. Thêm 5 giọt nước. Lắc đều. Lấy đũa thủy tinh nhúng vào dung dịch thu được và sau đó nhúng vào hỗn hợp $PbO_2 + HNO_3$ ở trên rồi lại đun sôi. Quan sát màu tím xuất hiện. Nhỏ tiếp vào dung dịch thu được 1 giọt $Mn(NO_3)_2$. Có gì xảy ra ?

b) Lấy 1 giọt dung dịch Mn^{2+}, thêm 1 giọt dung dịch NaOH, 1 giọt dung dịch H_2O_2. Đun nóng. Li tâm. Lấy ít kết tủa thu được cho vào hỗn hợp $PbO_2 + HNO_3$ đã chuẩn bị như trong thí nghiệm a). Đun sôi. Có gì xảy ra ? Thêm tiếp 1 ít kết tủa nữa. Màu có bị thay đổi không ? Tại sao ?

V – PHẢN ỨNG CỦA ION Bi^{3+}

1. Quan sát màu dung dịch

Thử phản ứng của dung dịch với giấy quỳ tím. Giải thích.

2. Tính chất của muối bazơ

a) Lấy 1 giọt dung dịch $Bi(NO_3)_3$ (hoặc $BiCl_3$). Thêm độ 2*ml* nước cất. Lắc đều. Có kết tủa không ? Nếu không thì nhỏ vào dung dịch 1 – 2 giọt NaCl và lắc đều. Để ý màu kết tủa.

b) Li tâm lấy kết tủa. Nhỏ vào kết tủa 2 giọt HNO_3 đặc. Đun nóng. Kết tủa có tan không ?

3. Tính chất của bitmut hidroxit

a) Lấy 1 giọt dung dịch Bi^{3+}. Nhỏ từng giọt dung dịch NaOH 2*M*. Kết tủa có tan trong dung dịch NaOH dư không ?

b) Li tâm lấy kết tủa, chia làm 2 phần. Thử tính tan trong HNO_3 2*M* và trong NH_3 2*M*.

4. Tính chất của bitmut sunfua

a) Lấy 1 giọt dung dịch Bi^{3+}. Nhỏ tiếp 1 giọt dung dịch Na_2S. Để ý màu kết tủa.

b) Li tâm lấy kết tủa chia làm 2 phần : a) Thử tính tan trong HCl 2*M* khi nguội và khi nóng. b) Thử tính tan của kết tủa trong HNO_3 khi nguội và khi nóng.

5. Tính chất oxi hóa - khử

Lấy 1 giọt dung dịch $SnCl_2$, thêm từng giọt dung dịch NaOH 2*M* cho đến xuất hiện kết tủa và đến tan. Thêm vào hỗn hợp thu được 1 giọt dung dịch Bi^{3+}. Để ý màu và tốc độ xuất hiện kết tủa.

VI – HƯỚNG DẪN PHÂN TÍCH HỆ THỐNG HỖN HỢP CÁC CATION NHÓM VI

1. Hướng dẫn chung

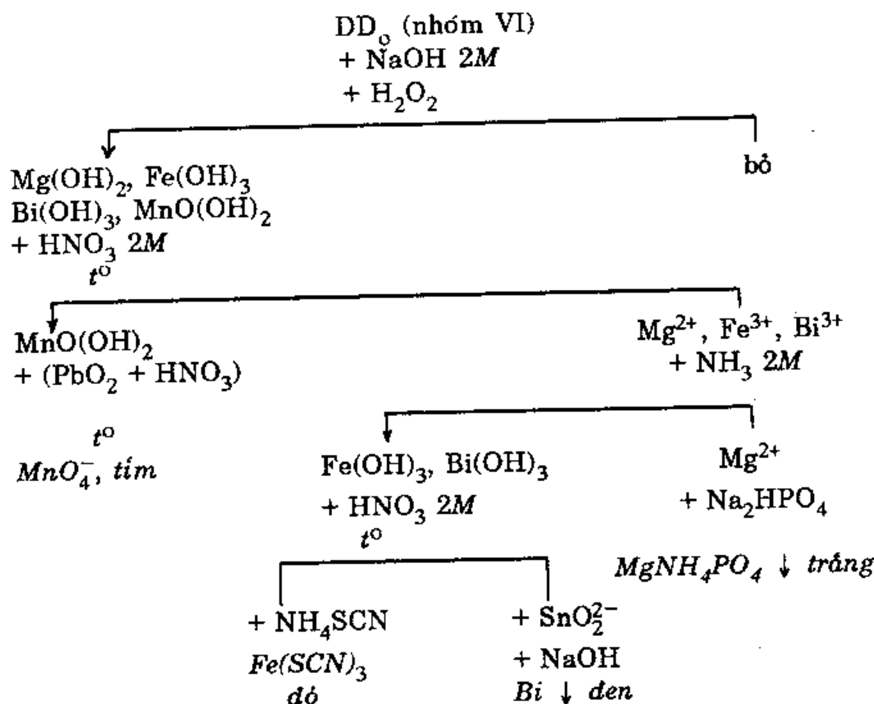
a) Các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} phải được phát hiện từ dung dịch đầu vì trong quá trình phân tích hóa trị của chúng thay đổi.

b) Các ion nhóm VI được kết tủa dưới dạng hiđroxit bằng NaOH dư khi có H_2O_2 (để oxi hóa Mn(II) thành Mn(IV).

Kết tủa tan trong HNO_3 2*M*, trừ $MnO(OH)_2$. Bằng cách này có thể tách Mn.

c) $Mg(OH)_2$ dễ dàng tan trong muối amoni.

2. Sơ đồ phân tích



3. Quy trình phân tích

a) *Tìm Fe^{2+}* : 1 giọt dung dịch + 1 giọt HCl 2*M* + 1 giọt $K_3[Fe(CN)_6]$ sẽ có màu xanh thẫm của $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ khi có Fe^{2+}.

b) *Tìm Fe^{3+}* : 1 giọt dung dịch + 1 giọt $K_4Fe(CN)_6$, sẽ có màu xanh thẫm của $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ khi có Fe^{3+}.

c) Kết tủa hiđroxit :

– Lấy 3 giọt dung dịch. Thêm 3 giọt NaOH 2*M*, 1 giọt H_2O_2. Đun nóng. Li tâm lấy kết tủa 1. Rửa kết tủa. Cho tác dụng với 3 giọt HNO_3 2*M*. Đun nóng sẽ được dung dịch 2 và kết tủa 2 của $MnO(OH)_2$.

– *Tìm Mn :* Cho một ít kết tủa 2 vào hỗn hợp PbO_2 + HNO_3 2*M*, đun nóng sẽ có màu tím của MnO_4^-.

– Tách Mg^{2+} ra khỏi Fe^{3+} và Bi^{3+} : Thêm từng giọt NH_3 2*M* vào dung dịch 2 cho đến có mùi. Li tâm, tách kết tủa 3 và dung dịch 3.

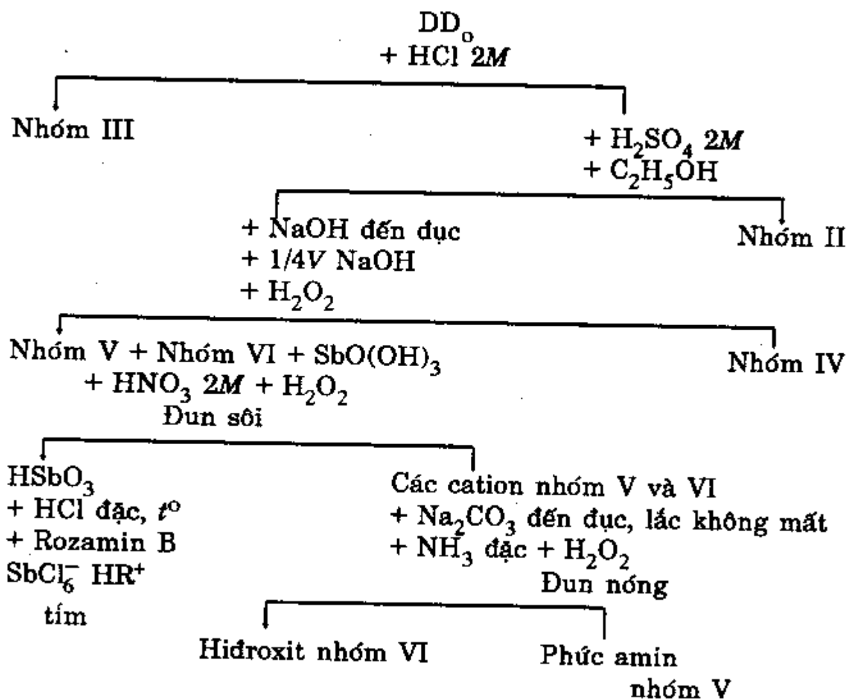
– *Tìm* Mg^{2+} : Lấy dung dịch 3, thêm 1 giọt Na_2HPO_4 sẽ có kết tủa trắng tinh thể của $MgNH_4PO_4$.

– Tìm Fe^{3+} và Bi^{3+} : Hòa tan kết tủa 3 trong vài giọt HNO_3 2*M* sẽ được dung dịch 4. Chia dung dịch 4 làm 2 phần :

+ *Tìm* Fe^{3+} : Cho vào phần 1 một giọt dung dịch NH_4SCN sẽ có phức màu đỏ máu khi có Fe^{3+}.

+ *Tìm* Bi^{3+} : Lấy 1 giọt dung dịch $SnCl_2$, thêm từng giọt NaOH 2*M* đến kết tủa rồi đến tan. Thêm 1 giọt dung dịch 4 sẽ có kết tủa Bi màu đen tách ra khi trong dung dịch có bitmut.

VII – SƠ ĐỒ PHÂN TÍCH HỆ THỐNG CÁC CATION TỪ NHÓM II – VI



CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày hiện tượng xảy ra khi cho dần dung dịch NaOH vào dung dịch $FeCl_2$ cho đến dư. Nếu trong dung dịch có mặt H_2O_2 thì có gì xảy ra ? Giải thích.

2. Hòa tan hoàn toàn một ít bột sắt trong HCl. Thêm dần dung dịch NH_3 vào cho đến dư. Có hiện tượng gì xảy ra ? Nếu thêm H_2O_2 vào sẽ có gì xảy ra ?

3. Một dung dịch A gồm có $FeSO_4$ 0,001*M* và HCl 0,01*M*. Thêm 1*ml* dung dịch NH_3 0,0105*M* vào 1*ml* dung dịch A. Có kết tủa $Fe(OH)_2$ tách ra không ?

4. Tính pH bắt đầu kết tủa $Fe(OH)_3$ từ dung dịch Fe^{3+} $10^{-2}M$.

5. Một dung dịch B có Fe^{3+} 0,01*M*, H^+ 0,02*M*. Nếu thêm 1*ml* dung dịch NH_3 0,02*M* vào 1*ml* dung dịch B thì có kết tủa $Fe(OH)_3$ tách ra hay không ?

6. Cho dung dịch Na_2S vào dung dịch Fe^{2+} có hiện tượng gì xảy ra ?

7. Thêm 1*ml* dung dịch H_2S 0,01*M* vào 1*ml* dung dịch Fe^{3+} 0,01*M* và H^+ 0,1*M*. Có hiện tượng gì xảy ra ?

8. Viết phương trình phản ứng hòa tan Fe_2S_3 trong HCl.

9. Hãy trình bày các phản ứng được dùng để phát hiện Fe^{2+} và Fe^{3+}. Nêu rõ điều kiện phản ứng.

10. Biết rằng khi phát hiện ion Fe^{3+} bằng SCN^-, màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$ xuất hiện đủ rõ khi nồng độ $C_{FeSCN^{2+}} \approx 7.10^{-6}$ *ion-g/l*. Hãy cho biết có thể phát hiện được Fe^{3+} hay không nếu thêm 1*ml* SCN^- 10^{-2} *M* vào 1*ml* dung dịch Fe^{3+} 0,01*M* có chứa NaF 1*M*.

11. Thêm 1*ml* dung dịch SCN^- 0,01*M* vào 1*ml* dung dịch Fe^{3+} 0,01*M*, H^+ 0,01*M* và Sn^{2+} 0,01*M*. Có màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$ xuất hiện hay không ?

12. Thêm 1 giọt dung dịch KI vào dung dịch chứa Fe^{3+}, H^+ và hồ tinh bột. Có gì xảy ra ? Giải thích.

13. Thêm dần dung dịch NaOH vào dung dịch $MnSO_4$ và lắc đều hỗn hợp. Có gì xảy ra ? Nếu thêm 1*ml* H_2O_2 vào dung dịch thì có gì thay đổi ?

14. Một dung dịch A gồm có $MnSO_4$ và HCl. Thêm dần dung dịch NH_3 vào cho đến dư. Có gì xảy ra ? Nếu thêm 1 giọt dung dịch H_2O_2 thì có gì xảy ra ?

15. Hãy trình bày một số thuốc thử có thể dùng để hòa tan kết tủa $MnO(OH)_2$. Viết phương trình phản ứng.

16. Giải thích tại sao khi dùng hỗn hợp PbO_2 + HNO_3 để oxi hóa Mn^{2+} thành MnO_4^- lại phải tránh dùng dư Mn^{2+}. Có thể thay HNO_3 bằng HCl được không ?

17. Lấy 1 giọt dung dịch Mn^{2+}. Thêm 1 giọt dung dịch NaOH đặc, 3 giọt dung dịch H_2O_2. Thêm 2 giọt HNO_3 đặc. Đun nóng hỗn hợp sẽ được dung dịch trong suốt như lúc đầu. Giải thích hiện tượng.

18. Thêm 1*ml* dung dịch NH_3 0,01*M* vào 1*ml* dung dịch Mg^{2+} 0,01*M* và HCl 0,005*M*. Có kết tủa $Mg(OH)_2$ tách ra hay không ?

19. Lấy 1 giọt dung dịch Mg^{2+}. Thêm 1 giọt HCl 2*M*, 1 giọt dung dịch Na_2HPO_4. Thêm tiếp 2 giọt NH_3 2*M*. Người ta thu được kết tủa trắng tinh thể. Nếu thêm tiếp 2 giọt HCl thì kết tủa lại tan. Giải thích hiện tượng.

20. Thêm 1 giọt dung dịch $Bi(NO_3)_3$ vào 10*ml* nước cất. Lắc đều. Có hiện tượng gì có thể xảy ra ?

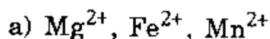
21. Thêm 1*ml* dung dịch nước bão hòa H_2S vào 1*ml* dung dịch Bi^{3+} 0,01*M* và H^+ 0,1*M*. Có hiện tượng gì xảy ra ? Cho biết nồng độ H_2S trong dung dịch bão hòa là 0,1*M*.

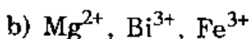
22. Có thể hòa tan kết tủa Bi_2S_3 trong HCl + H_2O_2, trong HNO_3 2*M* khi đun nóng. Viết phương trình phản ứng. Tính hằng số cân bằng của các phản ứng tương ứng.

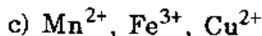
23. Thêm 1*ml* dung dịch nước bão hòa H_2S vào 1 *ml* dung dịch Mn^{2+} 0,01*M*, H^+ 0,01*M*. Có kết tủa MnS tách ra không ?

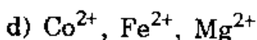
Có thể dùng những thuốc thử gì để hòa tan MnS ?

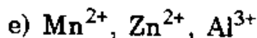
24. Lập sơ đồ phân tích các hỗn hợp sau :


a) Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}


b) Mg^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}


c) Mn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}

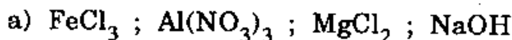

d) Co^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}

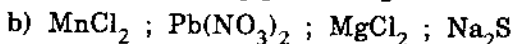

e) Mn^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}

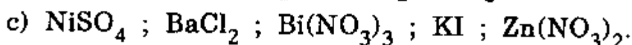

g) Bi^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}

25. Lập sơ đồ phân tích hỗn hợp các cation từ nhóm II đến nhóm VI.

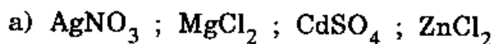
26. Không dùng thêm thuốc thử trong mỗi trường hợp, hãy phân biệt các chất sau :

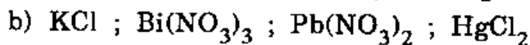

a) $FeCl_3$; $Al(NO_3)_3$; $MgCl_2$; $NaOH$

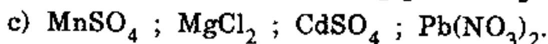

b) $MnCl_2$; $Pb(NO_3)_2$; $MgCl_2$; Na_2S


c) $NiSO_4$; $BaCl_2$; $Bi(NO_3)_3$; KI ; $Zn(NO_3)_2$.

27. Được phép dùng thêm một thuốc thử trong mỗi trường hợp, hãy phân biệt các chất sau :


a) $AgNO_3$; $MgCl_2$; $CdSO_4$; $ZnCl_2$

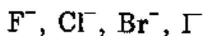

b) KCl ; $Bi(NO_3)_3$; $Pb(NO_3)_2$; $HgCl_2$

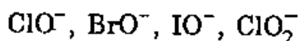

c) $MnSO_4$; $MgCl_2$; $CdSO_4$; $Pb(NO_3)_2$.

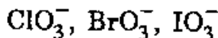
Chương 9

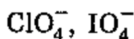
CÁC ANION CỦA CÁC HALOGEN

Các halogen nằm trong nhóm VII của bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, gồm có các anion :


F^-, Cl^-, Br^-, I^-


ClO^-, BrO^-, IO^-, ClO_2^-


ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-


ClO_4^-, IO_4^-

§9.1. ION FLORUA F^-

$$F = 19{,}00 \ ; \ 1s^2 \ 2s^2 \ 2p^5$$

Flo chỉ có một trạng thái hóa trị : F^-.

I – TÍNH CHẤT CHUNG

1. Tính chất axit – bazơ

Trong dung dịch nước của các florua có các cân bằng sau :

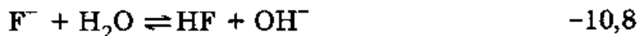


$$F^- + H^+ \rightleftharpoons HF \qquad \lg K_a^{-1} = 3{,}17 \qquad (1)$$



$$HF + F^- \rightleftharpoons HF_2^- \qquad \lg K = 0{,}59 \qquad (2)$$

Cân bằng (1) tồn tại trong các dung dịch loãng, cân bằng (2) trong các dung dịch axit HF đặc. Dung dịch F^- có phản ứng bazơ rất yếu :



$$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^- \qquad -10{,}8$$

pH của dung dịch NaF 0,01*M* vào khoảng 7,6.

2. Tính chất tạo phức

Ion F^- tạo được nhiều phức chất không màu với các ion đa hóa trị. Các phức chất khá bền của ion F^- với Al^{3+} ($\lg\beta_{1-6}$ = 6,1 ; 11,15 ; 15 ; 17,75 ; 19,37 ; 19,84), với Fe^{3+} ($\lg\beta_{1-3}$ = 5,28 ; 9,30 ; 12,06), với Zr(IV), Be(II), Th(IV), U(IV).

F^- cũng tạo được phức bền với Bo, BF_4^-, với silic SiF_6^{2-}. Lợi dụng tính chất tạo phức này người ta thường dùng ion F^- để che các ion cản trở, chẳng hạn dùng NaF che Fe^{3+} khi phát hiện Co^{2+} bằng SCN^-.

3. Tính chất oxi hóa – khử



$$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^- \qquad E^o_{F_2/2F^-} = 2{,}37V$$

Thế oxi hóa – khử rất cao, vì vậy F_2 là một chất oxi hóa rất mạnh, còn ion F^- có tính khử rất yếu. F_2 oxi hóa được

H_2O giải phóng oxi, oxi hóa SO_4^{2-} thành $S_2O_8^{2-}$, Co^{2+} thành Co^{3+}, Ag^+ thành Ag^{2+}, v.v...

4. Hợp chất ít tan

Đa số các muối florua đều ít tan trong nước (trừ florua kim loại kiềm, AgF, một số muối florua khác) nhưng tan dễ trong axit mạnh.

Các muối florua kim loại kiềm thổ, liti, magie đều ít tan.

Các muối phức $Na_3[AlF_6]$, $Al[AlF_6]$, $Na_3[FeF_6]$, $Na_2[ThF_6]$, cũng ít tan trong nước.

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION F^-

1. Phản ứng tạo phức với Zr(IV)

Phức chất của Zr(IV) với F^- khá bền ($\lg\beta_{1-6}$ = 9,8 ; 17,3 ; 18,3 ; 23,3 ; 28 ; 32,1). Do đó khi có F^- thì phức màu đỏ của Zr(IV) với alizarin đỏ S sẽ bị phá hủy và chuyển thành màu vàng của thuốc thử (trong môi trường axit). Phản ứng khá nhạy : 1.10^{-3} *ion-g/l* F^-.

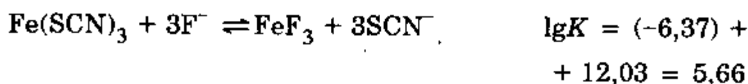
Phải thực hiện phản ứng trong môi trường axit để tránh kết tủa $Zr(OH)_4$. Phải tránh sự có mặt của các chất oxi hóa mạnh như ClO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$, IO_3^-, AsO_4^{3-} làm phá hủy phức chất màu.

Các ion cho phức chất bền với Zr^{IV} ($C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} dư) cũng cho phản ứng tương tự ; H_3PO_4, H_3AsO_4 cản trở phản ứng vì tạo kết tủa với Zr(IV) trong môi trường axit.

2. Phản ứng làm mất màu phức chất sắt (III) thioxianat

Khi có mặt ion F^-, thì phức chất sắt (III) thioxianat mất màu đỏ do chuyển thành phức chất không màu.

Ví dụ :



$$Fe(SCN)_3 + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3 + 3SCN^- \qquad \lg K = (-6,37) + 12,03 = 5,66$$

§9.2. CÁC ION HALOGENUA Cl^-, Br^-, I^-

$Cl = 35{,}45$; (Ar) $3s^2\ 3p^5$

$Br = 79{,}50$; (Ar) $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$

$I = 126{,}90$; (Kr) $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$

I – TÍNH CHẤT CHUNG

1. Tính chất axit – bazơ

HCl, HBr, HI là những chất khí không màu, tan dễ dàng trong nước tạo thành những axit rất mạnh, trong đó HI là axit mạnh nhất, rồi đến HBr và sau cùng là HCl. Vì vậy các anion I^-, Br^-, Cl^- là những bazơ vô cùng yếu.

2. Tính chất tạo phức

Có nhiều phức chất tạo bởi các halogenua. Các phức với clorua ít bền, còn các phức iođua bền hơn cả. Đa số các ion kim loại đa hóa trị đều tạo phức với các halogenua. Các phức này không bị phá hủy bởi các axit.

Một số phức chất halogenua có màu đặc trưng : $PtCl_6^{2-}$ màu da cam, I_3^- màu nâu da cam, ICl_2^- vàng, các phức halogenua với Fe^{3+}, với Cu^{2+} màu vàng, với Co^{2+} xanh, BiI_4^- màu da cam, v.v...

3. Tính chất oxi hóa – khử

Các halogen là những chất oxi hóa và các ion halogenua là những chất khử :



$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^- \qquad E^o_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}36V$$



$$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^- \qquad E^o_{Br_2/2Br^-} = 1{,}08V$$



$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^o_{I_2/2I^-} = 0{,}62V$$

$E^o_{Cl_2/2Cl^-} > E^o_{Br_2/2Br^-} > E^o_{I_2/2I^-}$ nên khả năng oxi hóa tăng lên từ I_2 lên Cl_2 và khả năng khử tăng lên từ Cl^- đến I^-.

I_2 ít tan trong nước (độ tan $S_{I_2} = 5.10^{-4}M$) nhưng tan được trong KI dư do tạo phức.



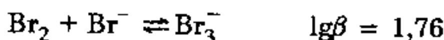
$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad \lg\beta = 2,87$$

vì vậy trong dung dịch KI dư có cân bằng oxi hóa :

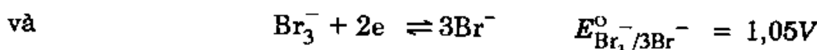


$$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^o_{I_3^-/3I^-} = 0,5355V$$

Tương tự như vậy, Br_2 tan trong KBr dư do tạo phức



$$Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^- \qquad \lg\beta = 1,76$$



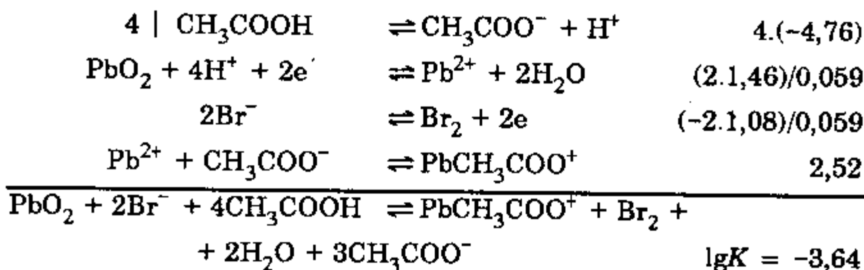
và $$Br_3^- + 2e \rightleftharpoons 3Br^- \qquad E^o_{Br_3^-/3Br^-} = 1,05V$$

Tốc độ phản ứng oxi hóa – khử xảy ra nhanh đối với I^-, tương đối chậm với ion Br^-. Đối với ion Cl^- phản ứng chỉ xảy ra nhanh khi tác dụng với các chất oxi hóa mạnh trong môi trường axit khi đun nóng như MnO_4^- ($E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$), IO_3^- ($E^o_{IO_3^-/I_2} = 1,19V$), MnO_2 ($E^o_{MnO_2/Mn^{2+}} = 1,23V$).

Clo có thể oxi hóa được $S_2O_3^{2-}$, H_2S, SO_3^{2-} (cả ba đều bị oxi hóa thành SO_4^{2-}), Br^-, I^-, các chất màu hữu cơ, v.v...

Ion Br^- bị oxi hóa trong môi trường axit bởi MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, H_2SO_4 đặc nóng, Cl_2 và HClO, v.v...

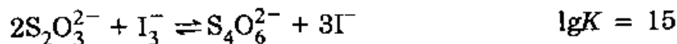
PbO_2 oxi hóa được ion Br^- ngay trong môi trường axit yếu như axit axetic :



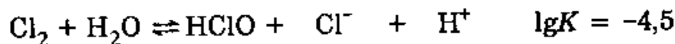
$$4 \mid CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad 4.(-4,76)$$
$$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O \qquad (2.1,46)/0,059$$
$$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e \qquad (-2.1,08)/0,059$$
$$Pb^{2+} + CH_3COO^- \rightleftharpoons PbCH_3COO^+ \qquad 2,52$$
$$PbO_2 + 2Br^- + 4CH_3COOH \rightleftharpoons PbCH_3COO^+ + Br_2 + 2H_2O + 3CH_3COO^- \qquad \lg K = -3,64$$

Ion I^- có thể bị oxi hóa bởi Cl_2, Br_2, Fe^{3+}, HNO_2, H_3AsO_4 trong môi trường axit mạnh, v.v...

I_2 oxi hóa được H_2S thành S. Đặc biệt I_2 oxi hóa được $S_2O_3^{2-}$ thành $S_4O_6^{2-}$ trong môi trường trung tính hoặc axit. Phản ứng được dùng trong phân tích định lượng xác định I_2


$$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 3I^- \qquad \lg K = 15$$

Trong dung dịch kiềm các halogen tự oxi hóa–khử. Chẳng hạn, trong dung dịch clo 0,1*M* ở pH = 7.


$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + Cl^- + H^+ \qquad \lg K = -4,5$$

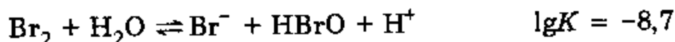
C	0,1			
[ ]	x	0,1 − x	0,1 − x	10^{-7}

$$\frac{(0,1 - x)^2}{x} = 10^{-4,5}.10^7 = 10^{2,5}$$

$$x = 10^{-4,5} \ll 0,1$$

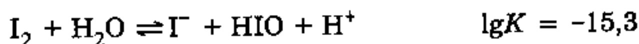
toàn bộ Cl_2 đã tự oxi hóa – khử thành Cl^- và HClO.

Tương tự như vậy, phản ứng

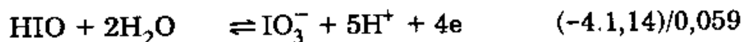

$$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons Br^- + HBrO + H^+ \qquad \lg K = -8,7$$

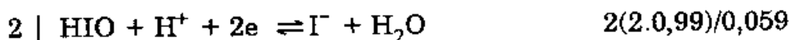
xảy ra hoàn toàn ở pH = 8 và khi đun nóng thì HBrO lại tự phân hủy hoàn toàn thành BrO_3^- và Br^-.

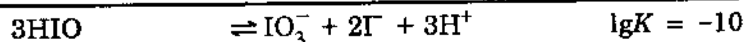
I_2 cũng tự oxi hóa – khử theo cách tương tự :


$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons I^- + HIO + H^+ \qquad \lg K = -15,3$$

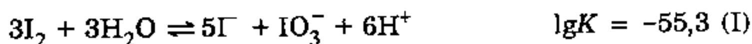
Sau đó HIO tự oxi hóa khử nhanh thành IO_3^- và I^-.


$$HIO + 2H_2O \rightleftharpoons IO_3^- + 5H^+ + 4e \qquad (-4.1,14)/0,059$$


$$2\,|\;HIO + H^+ + 2e \rightleftharpoons I^- + H_2O \qquad 2(2.0,99)/0,059$$


$$3HIO \rightleftharpoons IO_3^- + 2I^- + 3H^+ \qquad \lg K = -10$$

Tổng quát :


$$3I_2 + 3H_2O \rightleftharpoons 5I^- + IO_3^- + 6H^+ \qquad \lg K = -55,3 \ (I)$$

Phản ứng xảy ra hoàn toàn ở pH = 11. Chẳng hạn, phép tính theo phương trình (I) đối với dung dịch I_2 0,01*M*; I^- 1*M* và ở pH = 11 cho ta $[I_2] = 10^{-7,5} \ll 0,01M$, nghĩa là I_2 đã tự oxi hóa – khử hoàn toàn.

4. Hợp chất ít tan

Đa số các halogenua đều ít tan, trong đó có các halogenua của Pb(II), Ag(I), Hg(I), Cu(I), Tl(I). Các iođua ít tan hơn các bromua và các bromua lại ít tan hơn các clorua tương ứng. Các muối chì halogenua dễ tan trong nước nóng và kết tinh lại khi nguội thành vảy óng ánh. Một số muối halogenua bazơ ít tan trong nước như MgOCl, BiOCl, SbOCl (nhưng lại dễ tan trong các axit). Hầu hết các halogenua trung tính ít tan trong nước đều cũng khó tan trong các axit, trừ các axit halogen do tạo phức halogen (ví dụ, AgCl tan ít trong HCl do tạo phức $AgCl_2^-$). Một số muối halogenua tan được trong dung môi hữu cơ.

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN CÁC ION HALOGENUA

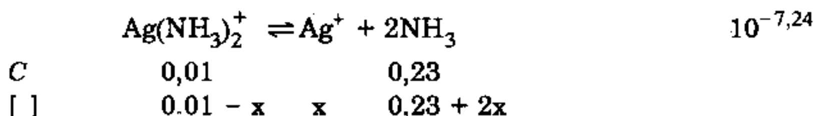
1. Phản ứng tạo thành muối bạc halogenua

$AgNO_3$ tạo được các bạc halogenua ít tan : AgCl màu trắng, AgBr trắng ngà, AgI vàng nhạt. Độ tan của các muối giảm từ AgCl đến AgI. Các muối này đều không tan trong các axit.

AgCl tan trong NH_3, $(NH_4)_2CO_3$. AgBr tan trong NH_3 dư. AgI rất ít tan trong NH_3.

Để nhận biết ion Cl^- từ dung dịch chứa các halogenua có thể dùng hỗn hợp đệm bạc gồm NH_3 0,25*M* ; $AgNO_3$ 0,01*M* và KNO_3 0,25*M*. Thành phần của hỗn hợp này gồm có $Ag(NH_3)_2^+$ 0,01*M*, NH_3 0,23*M* và KNO_3 0,25*M*.

Trong dung dịch này có cân bằng :



	$Ag(NH_3)_2^+$	$\rightleftharpoons Ag^+$	$+ 2NH_3$	$10^{-7,24}$
C	0,01		0,23	
[ ]	0,01 – x	x	0,23 + 2x	

$$\frac{x(0{,}23 + 2x)^2}{(0{,}01 - x)} = 10^{-7{,}24}$$

Do đó $$[Ag^+] = x = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-7{,}24}}{(0{,}23)^2} = 10^{-8{,}0}$$

Nếu cho dung dịch này vào hỗn hợp Cl^- $10^{-2}M$, Br^- $10^{-2}M$ và I^- $10^{-2}M$ thì không có AgCl tách ra, trong khi đó lại có kết tủa AgBr và AgI vì :

$$C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} = 10^{-10{,}0} \approx K_{sAgCl}\ (10^{-10})$$

và $$C_{Ag^+} \cdot C_{Br^-} = 10^{-10{,}0} > K_{sAgBr}\ (10^{-13}) \text{ và}$$

$$C_{Ag^+} \cdot C_{I^-} = 10^{-10{,}0} \gg K_{sAgI}\ (10^{-16})$$

Sau khi tách dung dịch ra khỏi kết tủa, người ta có thể phát hiện ra ion Cl^- bằng cách axit hóa dung dịch để phân hủy phức $Ag(NH_3)_2^+$ do đó làm tăng nồng độ ion Ag^+ dẫn tới điều kiện $C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} > K_{sAgCl}$.

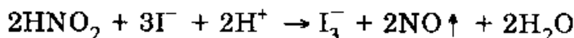
Chú ý rằng, $AgNO_3$ còn có thể tạo kết tủa với các anion khác. Chẳng hạn, AgSCN ($\lg K_s = -12$) màu trắng, AgCN (−15,84) màu trắng, $Ag_4[Fe(CN)_6]$ (−44,07) màu trắng, Ag_2S (−49,7) màu đen, $Ag_3[Fe(CN)_6]$ (−22) màu da cam, $AgIO_3$ (−7,52) vàng nhạt. Ion $S_2O_3^{2-}$ mới đầu cho kết tủa vàng nâu rồi đen của Ag_2S.

Nếu dùng hỗn hợp đệm ($AgNO_3 + NH_3 + KNO_3$) để hòa tan hỗn hợp kết tủa các muối bạc thì chỉ có AgCl, $AgIO_3$ và $Ag_3[Fe(CN)_6]$ hòa tan. Tuy vậy, khi axit hóa chậm dung dịch thì mới đầu chỉ có AgCl kết tủa trở lại.

2. Phản ứng phát hiện I^-

Oxi hóa ion I^- bằng ion NO_2^-

Trong môi trường axit, ion NO_2^- ($E^o_{HNO_2/NO} = 0{,}96V$) oxi hóa ion I^- thành I_2, chiết được trong CCl_4 hoặc $CHCl_3$ thành dung dịch có màu tím.



$$2HNO_2 + 3I^- + 2H^+ \rightarrow I_3^- + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

Các ion CN^- và SCN^- cản trở phản ứng.

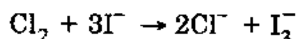
Trong môi trường axit các ion ClO_3^-, IO_3^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, BrO_3^-, ClO_3^-, IO_4^-, $S_2O_8^{2-}$ và H_2O_2 oxi hóa được I^- thành I_2.

Khi đun sôi dung dịch thì I_2 bị thăng hoa, vì vậy có thể dùng phản ứng này để đuổi hết I^- ra khỏi dung dịch.

3. Phản ứng phát hiện ion Br^- và I^-

Oxi hóa bằng nước clo

Bởi vì $E^o_{Cl_2/2Cl^-} > E^o_{Br_2/2Br^-} > E^o_{I_2/2I^-}$ nên khi thêm dần nước clo vào dung dịch chứa Br^- và I^- thì mới đầu I^- bị oxi hóa thành I_2 chiết được bởi $CHCl_3$ hoặc CCl_4.



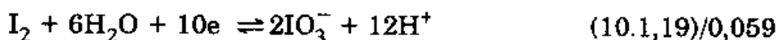
$$Cl_2 + 3I^- \rightarrow 2Cl^- + I_3^-$$

Khi thêm dư nước clo thì I_2 bị oxi hóa tiếp tục thành IO_3^-

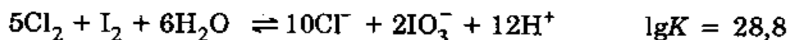
$$(E^o_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36V > E^o_{IO_3^-/I_2} = 1,29V)$$



$$5 \mid Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^- \qquad 5(2.1,36)/0,059$$

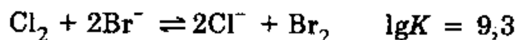


$$I_2 + 6H_2O + 10e \rightleftharpoons 2IO_3^- + 12H^+ \qquad (10.1,19)/0,059$$



$$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 10Cl^- + 2IO_3^- + 12H^+ \qquad \lg K = 28,8$$

Phản ứng xảy ra được nhận thấy dễ dàng bởi sự mất màu hoàn toàn của I_2, vì IO_3^- không màu. Đồng thời xảy ra phản ứng oxi hóa Br^- thành Br_2.



$$Cl_2 + 2Br^- \rightleftharpoons 2Cl^- + Br_2 \qquad \lg K = 9,3$$

làm cho lớp dung môi hữu cơ có màu vàng của brom.

Lượng dư Cl_2 không oxi hóa Br_2 thành BrO_3^- vì

$$E^o_{Cl_2/2Cl^-}\ (1,36V) < E^o_{BrO_3^-/Br_2}\ (1,52V)$$

Cũng có thể mới đầu đuổi hết I^- ra khỏi dung dịch bằng tác dụng của NO_2^-. Sau đó oxi hóa Br^- bằng nước clo.

4. Oxi hóa Cl^-, Br^-, I^- bằng MnO_4^-

Như đã biết, thế của cặp MnO_4^-/Mn^{2+} thay đổi tùy theo pH của dung dịch :

Ở pH = 0 $E = E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$, MnO_4^- oxi hóa được cả Cl^-, Br^-, I^-

$$\text{Ở pH} = 3\ E = E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}\ .\ (10^{-3})^8$$

$$= 1,23V + \frac{0,059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} < E^o_{Cl_2/2Cl^-}$$

nhưng $E > E^o_{Br_2/2Br^-}$ nên MnO_4^- oxi hóa được Br^- và I^-.

Ở pH = 5

$$E = E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}(10^{-5})^8$$

$$= 1,04V + \frac{0,059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} < E^o_{Br_2/2Br^-}$$

MnO_4^- chỉ oxi hóa được I^- thành I_2.

Vì vậy mới đầu có thể oxi hóa hỗn hợp các ion halogenua bằng dung dịch $KMnO_4$ 1% trong môi trường đệm axetat ($CH_3COOH + CH_3COONa$). Ở đây I^- bị oxi hóa thành I_2 và bị chiết hết vào dung dịch CCl_4 hoặc $CHCl_3$.

Sau khi tách lớp dung môi hữu cơ ra, người ta axit hóa dung dịch bằng H_2SO_4 đến pH = 3 và thêm $KMnO_4$ dư. Lớp $CHCl_3$ sẽ có màu vàng da cam của brom.

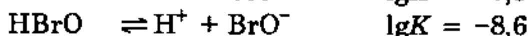
Tách lớp dung môi hữu cơ, khử lượng dư $KMnO_4$ bằng một ít Na_2SO_3. Lọc kết tủa $MnO(OH)_2$ và tìm ion Cl^- bằng dung dịch $AgNO_3$.

§9.3. CÁC ION HIPOHALOGENUA ClO^-, BrO^-, IO^-

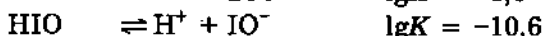
Các axit HClO, HBrO, HIO là những axit yếu :



$$HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^- \qquad \lg K = -7{,}53$$

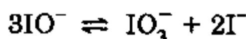


$$HBrO \rightleftharpoons H^+ + BrO^- \qquad \lg K = -8{,}6$$



$$HIO \rightleftharpoons H^+ + IO^- \qquad \lg K = -10{,}6$$

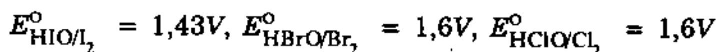
HClO, ClO^-, HBrO tự oxi hóa–khử chậm khi nguội, HIO và IO^- ít bền, tự phân hủy nhanh :



$$3IO^- \rightleftharpoons IO_3^- + 2I^-$$

Người ta gặp các phức chất BrCl, ICl, $IBrCl^-$, ICl_2^- vàng, các muối ít tan AgIO và $Hg_2(IO)_2$.

Trong môi trường axit, các trạng thái oxi hóa +1 của các halogen đều là những chất oxi hóa mạnh, trong đó cường độ oxi hóa giảm từ clo đến iot.



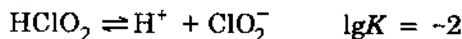
$$E^o_{HIO/I_2} = 1{,}43V,\ E^o_{HBrO/Br_2} = 1{,}6V,\ E^o_{HClO/Cl_2} = 1{,}6V$$

Trong môi trường axit, HClO oxi hóa chậm H_2O thành O_2 và oxi hóa nhanh HCl thành Cl_2.

HClO, HBrO cũng như ClO^-, BrO^- oxi hóa được I^- thành IO_4^-. Trong môi trường kiềm các ion ClO^- và BrO^- cũng là những chất oxi hóa và bị khử bởi S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, NO_2^-, v.v...

§9.4. CÁC ION ClO_2^-, BrO_2^-, IO_2^-

Axit clorơ không màu là axit mạnh :



$$HClO_2 \rightleftharpoons H^+ + ClO_2^- \qquad \lg K = -2$$

và cũng là chất oxi hóa mạnh $E^o_{HClO/Cl^-} = 1,5V$.

Nó tự oxi hóa – khử thành ClO_4^- và Cl^-.

Trong môi trường axit mạnh, $HClO_2$ tự phân hủy thành ClO_2 và ClO_3^-.

$HBrO_2$ và HIO_2 ít bền.

§9.5. CÁC ION CLORAT ClO_3^-, BROMAT BrO_3^-, IODAT IO_3^-

Các axit tương ứng đều là những axit mạnh. Các anion đều là không màu.

Đa số các muối clorat đều tan. Một số ít muối bromat ít tan ($TlBrO_3$, $Ba(BrO_3)_2$, $AgBrO_3$).

Hầu hết các muối iođat đều ít tan : $AgIO_3$, iođat các kim loại kiềm thổ, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, v.v...

Các phức chất của ion này đều ít bền.

Tất cả các ion đều là những chất oxi hóa trong môi trường axit

($E^o_{ClO_3^-/Cl^-} = 1,47V$; $E^o_{BrO_3^-/Br^-} = 1,45V$; $E^o_{IO_3^-/I^-} = 1,08V$).

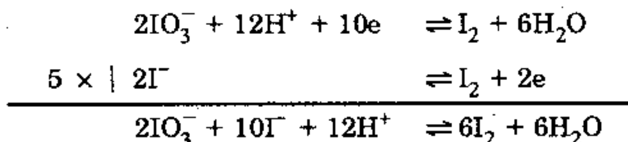
Tuy vậy tốc độ phản ứng oxi hóa của ion ClO_3^- rất chậm, trừ các dung dịch rất axit. Trong các dung dịch axit mạnh, ion ClO_3^- oxi hóa được ion Fe^{2+}, HCl đặc, HNO_2.

Trong môi trường kiềm, ion ClO_3^- không thể hiện tính oxi hóa.

Ở pH < 3 ion BrO_3^- oxi hóa được Br^-, I^-, v.v..., nhưng ở pH > 3 thì phản ứng rất chậm.

Ở pH > 5 ion IO_3^- phản ứng rất chậm.

Trong môi trường axit, IO_3^- oxi hóa I^- thành I_2 :



$$\begin{array}{lll} & 2IO_3^- + 12H^+ + 10e & \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O \\ 5 \times | & 2I^- & \rightleftharpoons I_2 + 2e \\ \hline & 2IO_3^- + 10I^- + 12H^+ & \rightleftharpoons 6I_2 + 6H_2O \end{array}$$

Phản ứng xảy ra hoàn toàn nên được dùng để chuẩn hóa các axit mạnh, vì số đương lượng iot giải phóng ra tương đương với số đương lượng H^+ tiêu thụ trong phản ứng.

IO_3^- cũng bị khử thành I^- bởi Fe^{2+}, SO_2 trong môi trường axit.

Để phát hiện ion ClO_3^- người ta khử ClO_3^- thành Cl^- bằng $NaNO_2$ trong môi trường HNO_3 rồi kết tủa ion Cl^- bằng $AgNO_3$ (sau khi tách các ion có thể kết tủa với $AgNO_3$).

Trong môi trường axit, ion BrO_3^- oxi hóa metyl da cam và làm mất màu nó.

§9.6. ION PECLORAT ClO_4^-, VÀ PEIOĐAT IO_4^-

$HClO_4$ là axit mạnh nhất trong các axit. Hầu hết các muối peclorat đều tan. Ít tan nhất có : $CsClO_4$ ($\lg K_s = -2,3$) $RbClO_4$ ($-2,6$), $KClO_4$ ($-1,97$).

$HClO_4$ là chất oxi hóa nhưng tốc độ phản ứng vô cùng chậm. Chỉ có các chất khử mạnh mới phản ứng rõ với $HClO_4$.

Ở nồng độ cao, khi đun nóng hoặc khi có chất xúc tác thì $HClO_4$ phản ứng nhanh. $HClO_4$ 70% và ở 200°C là chất oxi hóa mạnh. Với các nồng độ cao hơn và khi đun nóng thì $HClO_4$ oxi hóa rất mạnh và nổ.

Trong dung dịch nước không có trạng thái Br^{VII}.

HIO_4 và H_5IO_6 là những chất rắn. Có các ion $H_4IO_6^-$, IO_4^-, $H_3IO_6^{2-}$, $I_2O_9^{4-}$.

Các muối peiođat của amoni và kali tan không nhiều. Các muối khác đều tan. Các peiođat đều là những chất oxi hóa mạnh, nhưng phản ứng chậm. Trong dung dịch axit khi đun nóng ion IO_4^- oxi hóa Mn^{2+} thành MnO_4^-.

Chương 10

CÁC ANION CỦA LƯU HUỲNH

S = 32,06 ;

(Ne) $3s^2$ $3p^4$

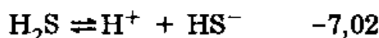
Các anion của S có ý nghĩa phân tích gồm có : sunfua S^{2-}, thiosunfat $S_2O_3^{2-}$, sunfit SO_3^{2-}, sunfat SO_4^{2-}, pesunfat $S_2O_8^{2-}$.

§10.1. ION SUNFUA S^{2-}

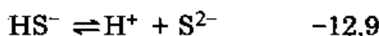
I – TÍNH CHẤT CHUNG

1. Tính chất axit – bazơ

Axit sunfuhiđric là axit rất yếu :



$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad -7,02$$



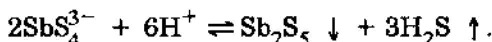
$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad -12,9$$

vì vậy ion S^{2-} là bazơ mạnh, pH của dung dịch S^{2-} 0,01*M* vào khoảng 12.

H_2S có mùi trứng thối, độc. Độ tan của H_2S trong nước vào khoảng 0,1*M*. Có thể đuổi H_2S ra khỏi dung dịch bằng cách đun sôi, hoặc thổi khí trơ qua dung dịch (agon, N_2, v.v...).

2. Tính chất tạo phức

Ion S^{2-} tạo phức tan với một số sunfua : HgS_2^{2-}, SnS_2^{2-}, AsS_3^{3-}, AsS_4^{3-}, SbS_3^{3-}, SbS_4^{3-}, v.v... Các phức này bị axit phân hủy cho trở lại kết tủa sunfua :



$$2SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons Sb_2S_5 \downarrow + 3H_2S \uparrow.$$

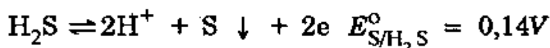
3. Tính chất oxi hóa - khử

Ion S^{2-} là chất khử mạnh :



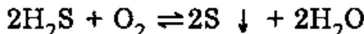
$$S^{2-} \rightleftharpoons S \downarrow + 2e \qquad E^o_{S/S^{2-}} = -0,48V$$

Trong môi trường axit



$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S \downarrow + 2e \quad E^o_{S/H_2S} = 0,14V$$

Các dung dịch sunfua đều bị oxi hóa trong không khí



$$2H_2S + O_2 \rightleftharpoons 2S \downarrow + 2H_2O$$

Vì vậy dung dịch nước H_2S khi để lâu trong không khí bị hóa đục.

Ở pH = 11, ion S^{2-} bị oxi hóa thành polisunfua S_n^{2-} màu vàng. Vì vậy dung dịch $(NH_4)_2S$ để lâu bị hóa vàng. Các chất oxi hóa mạnh (MnO_4^-, Cl_2, Br_2, ClO^-, BrO^-, v.v...) oxi hóa S^{2-} thành SO_4^{2-}.

4. Các hợp chất ít tan

Các sunfua kiềm, kiềm thổ đều tan trong nước. Các sunfua nhôm, crom thủy phân hoàn toàn và tạo thành các hiđroxit tương ứng.

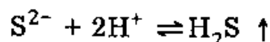
Hầu hết các sunfua ít tan đều có màu : MnS hồng, ZnS trắng, CdS vàng, Sb_2S_3 vàng da cam, As_2S_3 vàng, các sunfua khác đen.

Các sunfua Cd, Sn, Hg, ít tan trong HCl. Các sunfua As, Sb, Sn, Ge, Mo, W, V tan trong sunfua kiềm.

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION S^{2-}

1. Phản ứng với HCl

HCl tác dụng với các muối sunfua cho H_2S bay ra, có mùi trứng thối, hoặc hóa đen giấy tẩm $Pb(CH_3COO)_2$



$$S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S \uparrow$$

Một số ion không oxi hóa S^{2-} trong môi trường kiềm (ví dụ (ClO_3^-), nhưng khi axit hóa dung dịch thì oxi hóa H_2S do đó cản trở phản ứng.

2. Phản ứng với dung dịch $AgNO_3$

Khi có KCN (để tránh tạo thành các muối khó tan khác của Ag^+) ion Ag^+ tạo với S^{2-} kết tủa Ag_2S màu đen.

Mặc dầu ion CN^- cũng tạo được phức với Ag^+ song Ag_2S là hợp chất rất ít tan nên vẫn kết tủa được khi có CN^-.

Chẳng hạn, trong dung dịch KCN 1*M*, Ag^+ 0,01*M*.

$$[Ag^+] \approx \frac{10^{-2}}{10^{21,1} + 10^{21,8}} = 1,3 \,.\, 10^{-24}$$

Nếu nồng độ các anion đều là 0,1*M* thì

$$[Ag^+]^2 \,.\, [S^{2-}] = 1,7 \,.\, 10^{-49} > K_{s(Ag_2S)}(10^{-49,2})$$

Ngược lại, các muối khác của Ag^+ không thể kết tủa được trong điều kiện này vì tích số ion bé hơn tích số tan của muối tương ứng.

Khi có lượng lớn $S_2O_3^{2-}$ thì mới đầu có thể có kết tủa $Ag_2S_2O_3$ màu vàng, sau đó biến đổi chậm thành Ag_2S màu đen.

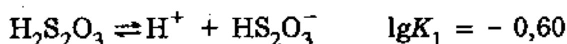
Chú ý rằng trong môi trường kiềm các ion $S_2O_3^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, IO_3^-, MnO_4^-, ClO^-, BrO^- và cả H_2O_2 oxi hóa chậm S^{2-}.

§10.2. ION THIOSUNFAT $S_2O_3^{2-}$

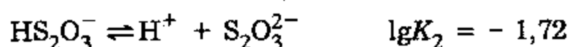
I – TÍNH CHẤT CHUNG

1. Tính chất axit – bazơ

Axit tương ứng, axit thiosunfuric $H_2S_2O_3$ là một axit tương đối mạnh



$$H_2S_2O_3 \rightleftharpoons H^+ + HS_2O_3^- \qquad \lg K_1 = -0,60$$



$$HS_2O_3^- \rightleftharpoons H^+ + S_2O_3^{2-} \qquad \lg K_2 = -1,72$$

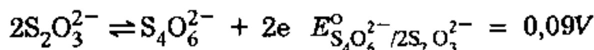
2. Tính chất tạo phức

Ion $S_2O_3^{2-}$ tạo được các phức chất ít bền với Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, các phức bền CdS_2O_3, $Cu_2S_2O_3$, CuS_2O_3, HgS_2O_3, PbS_2O_3, $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$.

Trong môi trường axit các phức này đều bị phân hủy.

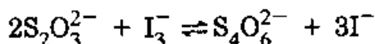
3. Tính chất oxi hóa – khử

Ion $S_2O_3^{2-}$ có tính khử và cũng có tính oxi hóa. Nó bị I_2, Fe^{3+} (trong môi trường trung tính cũng như axit yếu) và H_2O_2 (trong môi trường kiềm yếu) oxi hóa thành $S_4O_6^{2-}$.



$$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e \quad E^o_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}} = 0,09V$$

Phản ứng giữa iot và thiosunfat

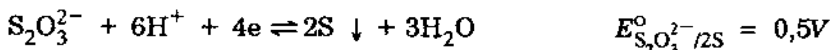


$$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 3I^-$$

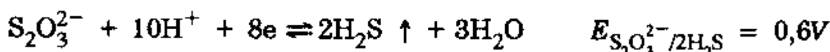
xảy ra nhanh và hoàn toàn, được dùng trong phân tích định lượng để định lượng các chất oxi hóa và khử.

Các chất oxi hóa mạnh (Cl_2, Br_2, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, v.v...) oxi hóa $S_2O_3^{2-}$ thành SO_4^{2-}.

Chẳng hạn, trong môi trường axit :

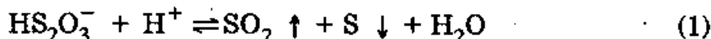


$$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons 2S\downarrow + 3H_2O \qquad E^o_{S_2O_3^{2-}/2S} = 0,5V$$



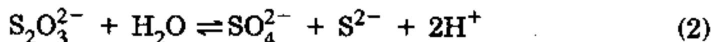
$$S_2O_3^{2-} + 10H^+ + 8e \rightleftharpoons 2H_2S\uparrow + 3H_2O \qquad E_{S_2O_3^{2-}/2H_2S} = 0,6V$$

Dung dịch $S_2O_3^{2-}$ tự phân hủy do quá trình tự oxi hóa – khử. Chẳng hạn, trong môi trường axit :



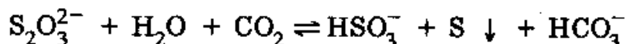
$$HS_2O_3^- + H^+ \rightleftharpoons SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O \qquad (1)$$

trong môi trường kiềm phản ứng xảy ra chậm hơn :



$$S_2O_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + S^{2-} + 2H^+ \qquad (2)$$

Trong không khí, dung dịch $S_2O_3^{2-}$ bị phân hủy chậm bởi CO_2 tạo thành S và HSO_3^-



$$S_2O_3^{2-} + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons HSO_3^- + S\downarrow + HCO_3^-$$

Để làm cho dung dịch được bền người ta thường thêm vào dung dịch $Na_2S_2O_3$ một ít Na_2CO_3 (0,1 *g/l*).

4. Hợp chất ít tan

Đa số các muối thiosunfat đều tan.

$S_2O_3^{2-}$ tạo được các muối ít tan BaS_2O_3, PbS_2O_3, $Hg_2S_2O_3$, $Ag_2S_2O_3$.

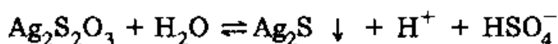
$Ag_2S_2O_3$ màu vàng tự phân hủy chậm thành Ag_2S màu đen.

Tuy vậy, khi cho một ít dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch $Na_2S_2O_3$ thì không có kết tủa xuất hiện mà tạo thành phức chất $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$.

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION $S_2O_3^{2-}$

1. Phản ứng với dung dịch $AgNO_3$

$AgNO_3$ tạo được với ion $S_2O_3^{2-}$ kết tủa màu vàng $Ag_2S_2O_3$ bị phân hủy khi đun nóng tạo thành Ag_2S màu đen :

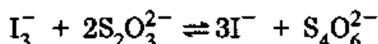


$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons Ag_2S \downarrow + H^+ + HSO_4^-$$

Chú ý rằng ion S^{2-} cũng cho phản ứng tương tự ; ion $Fe(CN)_6^{4-}$ cho kết tủa đục, màu thẫm. Có thể tách trước các ion này bằng dung dịch $Cd(CH_3COO)_2$.

2. Phản ứng của dung dịch (I_3^- – hồ tinh bột)

Dung dịch màu xanh của iot – hồ tinh bột (I_2 + KI + hồ tinh bột) bị mất màu khi tác dụng với dung dịch $S_2O_3^{2-}$ ở pH ≈ 7, do I_3^- bị $S_2O_3^{2-}$ khử :



$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 3I^- + S_4O_6^{2-}$$

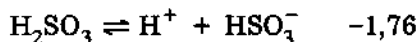
Phải tách trước S^{2-} và $Fe(CN)_6^{4-}$ bằng dung dịch Cd^{2+}.

§10.3. ION SUNFIT SO_3^{2-}

I – TÍNH CHẤT CHUNG

1. Tính chất axit – bazơ

Axit sunfurơ H_2SO_3 là một axit trung bình ở nấc 1 và yếu ở nấc 2 :



$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \qquad -1,76$$



$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-} \qquad -7,21$$

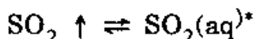
vì vậy dung dịch sunfit có phản ứng bazơ :



$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^- \qquad \lg K = -6{,}79$$

pH của dung dịch SO_3^{2-} 0,1*M* vào khoảng 10.

SO_2 tan khá mạnh trong nước, độ tan ở 25°C vào cỡ 1,4*M*.



$$SO_2 \uparrow \rightleftharpoons SO_2(aq)^*$$

có thể đuổi SO_2 ra khỏi dung dịch bằng cách đun sôi hoặc cho khí trơ lội qua. SO_2 có mùi xốc, làm mất màu các chất hữu cơ.

2. Tính chất tạo phức

Ion SO_3^{2-} tạo được một số phức chất : $Ag(SO_3)_n^{-(2n-1)}$ ($\lg\beta_{1-3}$ = 5,6 ; 8,68 ; 9,0), $Cu(SO_3)_n^{-2(n-1)}$ ($\lg\beta_{1-3}$ =7,85 ; 8,70 ; 9,36), $Cd(SO_3)_2^{2-}$ ($\lg\beta_2$ = 4,19), $Hg(SO_3)_n$ ($\lg\beta_2$ = 24,07 ; $\lg\beta_3$ = 24,96).

3. Tính chất oxi hóa - khử

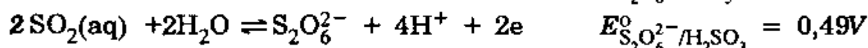
Ion SO_3^{2-} có tính khử mạnh, đồng thời cũng dễ bị khử bởi các chất khử mạnh hơn.

– Trong dung dịch, ion SO_3^{2-} bị oxi không khí oxi hóa thành sunfat.

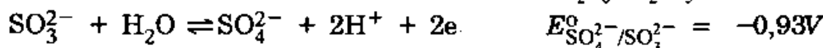
Nhiều chất oxi hóa được SO_3^{2-} thành $S_2O_6^{2-}$ hoặc SO_4^{2-}



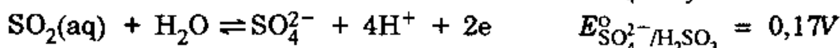
$$2SO_3^{2-} \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 2e \qquad E^o_{S_2O_6^{2-}/2SO_3^{2-}} = 0{,}03V$$



$$2SO_2(aq) + 2H_2O \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e \qquad E^o_{S_2O_6^{2-}/H_2SO_3} = 0{,}49V$$



$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e \qquad E^o_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0{,}93V$$



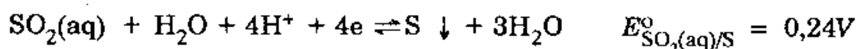
$$SO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \qquad E^o_{SO_4^{2-}/H_2SO_3} = 0{,}17V$$

Trong môi trường axit MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2, Br_2, I_2, HNO_2, HNO_3, v.v... oxi hóa SO_2 thành SO_4^{2-}.

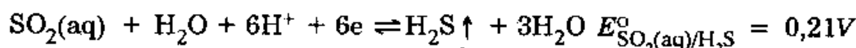
---

* $SO_2(aq)$ chỉ SO_2 tan trong nước.

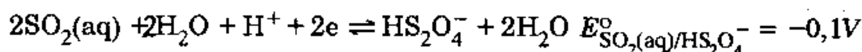
– Các sunfit cũng bị nhiều chất khử mạnh hơn khử thành đithionit $S_2O_4^{2-}$, S, HS^- hoặc $S_2O_3^{2-}$. Trong môi trường axit có các quá trình sau :



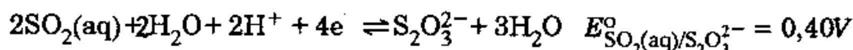
$$SO_2(aq) + H_2O + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S\downarrow + 3H_2O \qquad E^o_{SO_2(aq)/S} = 0,24V$$



$$SO_2(aq) + H_2O + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons H_2S\uparrow + 3H_2O \quad E^o_{SO_2(aq)/H_2S} = 0,21V$$



$$2SO_2(aq) + 2H_2O + H^+ + 2e \rightleftharpoons HS_2O_4^- + 2H_2O \quad E^o_{SO_2(aq)/HS_2O_4^-} = -0,1V$$



$$2SO_2(aq) + 2H_2O + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O \quad E^o_{SO_2(aq)/S_2O_3^{2-}} = 0,40V$$

Trong môi trường HCl đặc, SO_2 bị Hg_2Cl_2, Fe^{2+}, CuCl khử thành S ; Sn^{2+} khử thành H_2S ; Ti^{3+} khử thành $HS_2O_4^-$ và S.

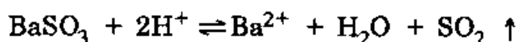
Khi có xúc tác (đen Pt) thì SO_3^{2-} tự oxi hóa – khử thành SO_4^{2-} và S.

4. Các hợp chất ít tan

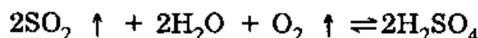
Các sunfit kiềm tan trong nước. Hầu hết các muối sunfit khác đều ít tan trong nước.

Các muối ít tan đáng chú ý : $BaSO_3$ ($\lg K_s$ = −6,1), Ag_2SO_3 (−13,82), $CaCO_3$ (−6,5), $SrSO_3$ (−7,4).

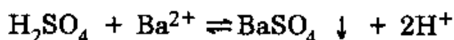
Các muối sunfit đều tan trong axit. Trong một số trường hợp (ví dụ $PbSO_3$, $BaSO_3$, $HgSO_3$) khi tác dụng với axit thì một phần các muối sunfit ít tan bị oxi hóa và tạo thành kết tủa sunfat tương ứng.



$$BaSO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + H_2O + SO_2\uparrow$$



$$2SO_2\uparrow + 2H_2O + O_2\uparrow \rightleftharpoons 2H_2SO_4$$



$$H_2SO_4 + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow + 2H^+$$

III - PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION SUNFIT

1. Phản ứng với các axit

Axit phân hủy các sunfit và khi đun nóng thì cho SO_2 bay ra. Có thể nhận ra SO_2 dựa vào mùi xốc, hoặc làm mất màu giấy tẩm MnO_4^- hoặc dung dịch iot tẩm hồ tinh bột.

Cũng có thể cho khí bay ra lội vào dung dịch Ba^{2+} có HCl và H_2O_2. Khi đó SO_2 bị oxi hóa tạo thành H_2SO_4 và ta sẽ được kết tủa $BaSO_4$.

Các ion S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ cho phản ứng tương tự.

2. Làm mất màu nước fusin

Dung dịch nước fusin bị ion sunfit làm mất màu ở pH = 7.
Các ion S^{2-} cho phản ứng tương tự, phải được tách trước.

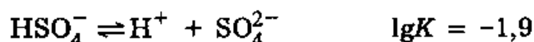
§10.4. ION SUNFAT SO_4^{2-}

I - TÍNH CHẤT CHUNG

1. Tính chất axit - bazơ

H_2SO_4 là axit mạnh ở nấc 1.

Ion HSO_4^- là axit tương đối mạnh :



$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad \lg K = -1,9$$

Axit sunfuric không bay hơi ở nhiệt độ thường, bắt đầu bốc khói trắng ở 160°C do phân hủy thành SO_3 và H_2O. Nó được dùng để đuổi các axit dễ bay hơi hơn (HCl, HNO_3,...) ra khỏi muối của chúng.

2. Tính chất tạo phức

SO_4^{2-} tạo được phức chất ít bền với một số ion kim loại đa hóa trị, ví dụ $CaSO_4$ ($\lg\beta$ = 2,3), $CdSO_4$, $Cd(SO_4)_2^{2-}$, các phức chất sunfat Ce(III), Ce(IV), sunfat Th(IV), sunfat Zr(IV).

3. Tính chất oxi hóa - khử

Ion SO_4^{2-} không bị khử trong dung dịch loãng, khi nguội. H_2SO_4 đặc bị I^- khử khi nguội. Khi đun nóng thì nhiều kim loại khử được H_2SO_4 đặc thành SO_2 (ví dụ Cu, Ag, v.v...) và H_2S (Zn, Al, v.v...).

Ion SO_4^{2-} chỉ bị oxi hóa thành $S_2O_8^{2-}$ bằng phương pháp điện phân.

4. Hợp chất ít tan

Ion sunfat tạo được một số muối ít tan trong nước : kiềm thổ sunfat, chì sunfat, một số sunfat bazơ của Hg(II), Bi(III), v.v...

Các muối sunfat khó tan trong nước thường tan ít trong axit mạnh (vì H_2SO_4 là axit mạnh).

II - PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION SO_4^{2-}

Phản ứng với ion Ba^{2+}

Trong dung dịch axit, ion Ba^{2+} tạo với ion SO_4^{2-} kết tủa trắng $BaSO_4$.

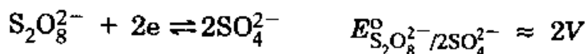
Chú ý rằng các ion SiF_6^{2-}, SeO_4^{2-} cũng cho kết tủa tương tự. Một số chất khử như S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, bị oxi hóa trong môi trường axit, trung tính hoặc kiềm để cho ion SO_4^{2-}. Ion S_2^{2-} cho kết tủa S màu trắng.

§10.5. ION PESUNFAT, $S_2O_8^{2-}$

I – TÍNH CHẤT CHUNG

Axit pesunfuric $H_2S_2O_8$ là một axit mạnh. Hầu hết các muối pesunfat đều tan. $K_2S_2O_8$, BaS_2O_8 ít tan. Khi đun sôi, BaS_2O_8 bị phân hủy thành $BaSO_4$ ít tan trong axit. $Ag_2S_2O_8$ tan nhưng dung dịch hóa nâu do tạo thành Ag_2O.

$S_2O_8^{2-}$ là chất oxi hóa mạnh :



$$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} \qquad E^o_{S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}} \approx 2V$$

Trong đa số trường hợp, phản ứng oxi hóa bởi $S_2O_8^{2-}$ xảy ra chậm. Khi đun nóng có Ag^+ xúc tác, ion $S_2O_8^{2-}$ oxi hóa được Mn^{2+} thành MnO_4^-, Ce(III) thành Ce(IV), Pb^{2+} thành PbO_2.

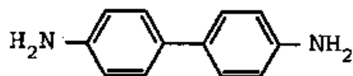
Ion NH_4^+ bị $S_2O_8^{2-}$ oxi hóa chậm thành N_2 và NO_3^-. Ion S^{2-} (môi trường trung tính hoặc axit), ion Br^-, I^- (môi trường axit) đều khử được $S_2O_8^{2-}$.

Dung dịch nước của $S_2O_8^{2-}$ bị phân hủy chậm cho oxi bay ra.

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN $S_2O_8^{2-}$

Phản ứng với benzidin

Trong môi trường trung tính, ion $S_2O_8^{2-}$ oxi hóa benzidin



tạo thành hợp chất màu xanh.

Chú ý rằng, nhiều chất oxi hóa cho phản ứng tương tự (MnO_4^-, CrO_4^{2-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, IO_4^-, ClO^-, v.v...).

Chương 11

CÁC ANION CỦA NITƠ, PHOTPHO VÀ ASEN

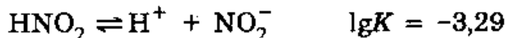
N = 14,007 ; $1s^2 2s^2 2p^3$, P = 30,97 ; (Ne) $3s^2$ $3p^3$
As = 74,92 ; (Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^3$

Nitơ, photpho, asen ở nhóm V của bảng tuần hoàn, có các trạng thái oxi hóa từ –III đến +V. Các trạng thái thường gặp của nitơ là NO_2^-, NO_3^-, của photpho là PO_4^{3-} và asen là AsO_4^{3-} và AsO_3^{3-}.

§11.1. ION NITRIT, NO_2^-

1. Tính chất chung

Ion NO_2^- bền, axit nitrơ HNO_2 ít bền, là một axit yếu :

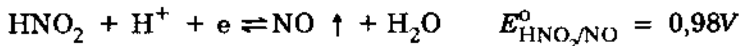


$$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^- \qquad \lg K = -3,29$$

Ion NO_2^- tạo được phức chất ít bền với Ag^+, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Tl^+, Pb^{2+}. Phức của NO_2^- với Hg^{2+} tương đối bền ($\lg\beta_4$ = 18,54).

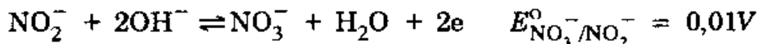
Phức với Co^{3+}, $Co(NO_2)_6^{3-}$ khá bền, tạo được muối ít tan $K_2NaCo(NO_2)_6$.

NO_2^- có tính oxi hóa (trong môi trường axit) :



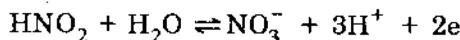
$$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO\uparrow + H_2O \qquad E^o_{HNO_2/NO} = 0,98V$$

Mặt khác, NO_2^- cũng bị oxi hóa bởi các chất oxi hóa mạnh hơn.



$$NO_2^- + 2OH^- \rightleftharpoons NO_3^- + H_2O + 2e \qquad E^o_{NO_3^-/NO_2^-} = 0,01V$$

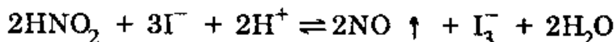
(môi trường trung tính hoặc bazơ)



$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e$$

(môi trường axit) $E^o_{NO_3^-/HNO_2} = 0,94V$

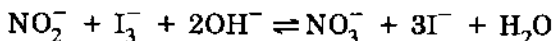
Trong môi trường axit NO_2^- bị oxi hóa bởi MnO_4^-, H_2O_2. HNO_2 oxi hóa I^- trong môi trường axit :



$$2HNO_2 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2NO\uparrow + I_3^- + 2H_2O$$

$\lg K = 2\ (0,98 - 0,535)\ /0,059 = 15,1$

nhưng trong môi trường trung tính, ion NO_2^- lại bị iot oxi hóa :

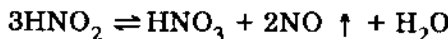


$$NO_2^- + I_3^- + 2OH^- \rightleftharpoons NO_3^- + 3I^- + H_2O$$

$\lg K = 2(0,535 - 0,01)/\ 0,059 = 17,8$

NO_2^- cũng có thể bị các chất khử mạnh hơn khử thành NH_4^+.

Trong dung dịch axit của NO_2^- có xảy ra phản ứng tự oxi hóa - khử



$$3HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$$

NO bị oxi hóa trong không khí thành NO_2 màu nâu.

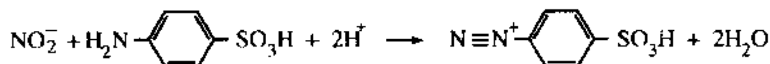
II - PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION NO_2^-

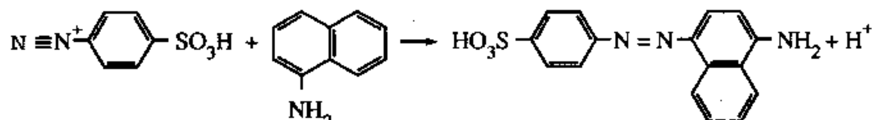
1. Ion MnO_4^- bị mất màu khi cho tác dụng với dung dịch axit của NO_2^- vì bị khử thành Mn^{2+}. Nhiều chất khử khác cũng cho phản ứng tương tự (SO_3^{2-}, S^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, v.v...).

2. Ion I^- bị ion NO_2^- trong môi trường axit oxi hóa tạo thành I_3^- màu nâu nhạt hoặc hóa xanh dung dịch hồ tinh bột. Nhiều chất oxi hóa cho phản ứng tương tự.

3. Thuốc thử Griess

Hỗn hợp axit sunfanilic ($H_2NC_6H_4SO_3H$) và α - naphtylamin ($C_{10}H_7NH_2$) tác dụng với ion NO_2^- cho màu đỏ của hợp chất azo :





Phản ứng khá nhạy đối với ion NO_2^-. Hợp chất azo hấp thụ cực đại ở λ = 520 *nm* với hệ số hấp thụ phân tử $\varepsilon_{520} = 4 \cdot 10^4$.

Ion S^{2-} cản trở phản ứng, có thể tách trước bằng $Cd(CH_3COO)_2$. Các ion SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ làm giảm độ nhạy. Cr(VI) cho màu xanh ve đậm.

§11.2. ION NITRAT, NO_3^-

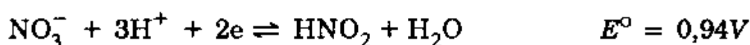
I – TÍNH CHẤT CHUNG

Axit nitric là axit mạnh, vì vậy ion NO_3^- là bazơ vô cùng yếu.

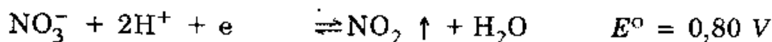
NO_3^- tạo được một số ít phức chất ít bền (với Th^{4+}, Bi^{3+}, Tl^{3+}, v.v...).

Tất cả các muối đều tan, trừ một số muối bazơ như $BiONO_3$, $HgOHNO_3$ (chỉ tan trong axit mạnh).

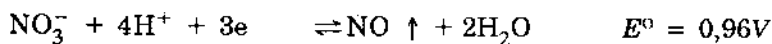
Ion NO_3^- là chất oxi hóa mạnh. Tùy theo chất khử và tùy theo nồng độ ion NO_3^- mà nó có thể bị khử thành HNO_2, NO_2, NO, N_2, NH_4^+ :



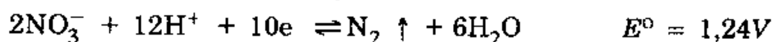
$$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O \qquad E^o = 0{,}94V$$



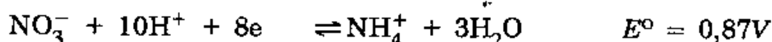
$$NO_3^- + 2H^+ + e \rightleftharpoons NO_2\uparrow + H_2O \qquad E^o = 0,80\,V$$



$$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO\uparrow + 2H_2O \qquad E^o = 0,96V$$



$$2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons N_2\uparrow + 6H_2O \qquad E^o = 1,24V$$



$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O \qquad E^o = 0,87V$$

Trong môi trường axit, Fe^{2+} và nhiều kim loại (Cu, Hg, v.v...), khử NO_3^- thành NO, các chất khử mạnh hơn (Al, Zn trong môi trường kiềm, V^{2+}, Cu^{2+} trong môi trường axit) khử NO_3^- và NO_2^- thành NH_4^+.

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION NO_3^-

1. Phản ứng của Cu và H_2SO_4 đặc

Trong môi trường axit H_2SO_4 đặc, ion NO_3^- oxi hóa Cu tạo thành NO và sau đó NO bị oxi hóa bởi không khí tạo thành NO_2 màu nâu.

2. Phản ứng của $FeSO_4$ và H_2SO_4 đặc

Ion NO_3^- bị Fe^{2+} khử thành NO trong môi trường H_2SO_4. NO sinh ra tạo với $FeSO_4$ thành phức chất sunfat nitrozil, $[FeNO]SO_4$ màu nâu, xuất hiện ở ranh giới tiếp xúc của H_2SO_4 đặc và dung dịch nước. Phức không bền, bị phân hủy khi lắc dung dịch cũng như khi nóng. Phản ứng xảy ra cả đối với ion NO_2^-. Khi thực hiện phản ứng tốt nhất là trộn một ít dung dịch thử với $FeSO_4$ rồi cho H_2SO_4 đặc chảy theo thành ống nghiệm vào dung dịch, ở ranh giới tiếp xúc của H_2SO_4 với dung dịch nước sẽ có màu nâu.

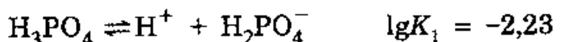
3. Thuốc thử Griess

Có thể tiến hành phản ứng với thuốc thử Griess sau khi khử ion NO_3^- thành NO_2^- bằng bột Zn.

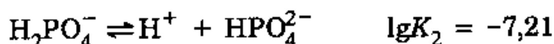
§11.3. ION PHOTPHAT PO_4^{3-}

I – TÍNH CHẤT CHUNG

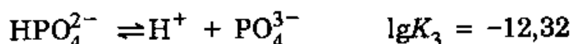
Axit orthophotphoric H_3PO_4 là một đa axit 3 nấc, trung bình ở nấc 1, yếu ở nấc 2 và rất yếu ở nấc 3 :



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad \lg K_1 = -2,23$$



$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad \lg K_2 = -7,21$$



$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad \lg K_3 = -12,32$$

Dung dịch NaH_2PO_4 có phản ứng axit yếu (pH ≈ 4,7) và dung dịch Na_2HPO_4 có phản ứng bazơ yếu (pH ≈ 9,7). Dung dịch PO_4^{3-} có phản ứng bazơ mạnh (pH của dung dịch Na_3PO_4 0,01*M* vào khoảng 12,2).

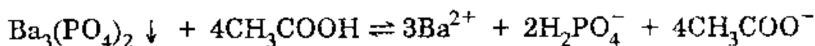
Ion HPO_4^{2-} tạo được các phức bền với Fe^{3+} $Fe(HPO_4)_n^{(3-2n)}$ ($\lg\beta_1$ = 9,75 ; $\lg\beta_2$ = 18,5), với Fe^{2+} $FeHPO_4$ ($\lg\beta$ = 7,2), Cr^{3+} $CrHPO_4^+$ ($\lg\beta$ = 9,45) với UO_2^{2+} ($\lg\beta_{1-2}$ = 8,43; 18,57) và các phức ít bền $CaHPO_4$, $CuHPO_4$, $ZnHPO_4$, $MgHPO_4$, $NiHPO_4$, v.v...

Một số phức ít bền của hiđrophotphat $H_2PO_4^-$ với Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}.

Các photphat kiềm, amoni tan trong nước. Các photphat khác ít tan trong nước, nhưng tan ít nhiều trong các axit.

Các muối monohiđrophotphat và photphat trung tính của các kim loại kiềm thổ ít tan trong nước : $BaHPO_4$ ($\lg K_s$ = −7), $CaHPO_4$ (−7), $SrHPO_4$ (−6,2), $Ba_3(PO_4)_2$ (−22,5), $Ca_3(PO_4)_2$ (−26), $Sr_3(PO_4)_2$ (−27,4).

Các muối photphat tan trong các axit do tạo thành ion hiđrophotphat hoặc axit photphoric ít phân li :



$$Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 4CH_3COOH \rightleftharpoons 3Ba^{2+} + 2H_2PO_4^- + 4CH_3COO^-$$

$$\lg K = -2,5$$

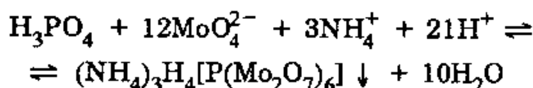
Ion PO_4^{3-} tạo được kết tủa trắng tinh thể $ZnNH_4PO_4$ (ở pH ≈ 6) và $MgNH_4PO_4$ (pH ≈ 9).

Các ion photphat không bị khử.

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION PHOTPHAT

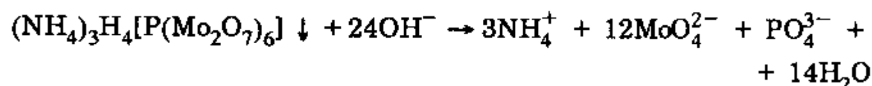
Phản ứng của amonimolipdat $(NH_4)_2MoO_4$

1. Trong dung dịch HNO_3, các ion photphat tạo với amonimolipdat kết tủa vàng amoniphotphomolipdat :



$$H_3PO_4 + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 21H^+ \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow + 10H_2O$$

Các ion AsO_4^{3-}, SiO_3^{2-} cho kết tủa tương tự $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$, $(NH_4)_3H_4[Si(Mo_2O_7)_6]$ khi đun nóng. Tuy vậy, khi có mặt ion tatrat thì cả As lẫn Si đều không cho phản ứng vì chúng tạo phức bền với tatrat. Các ion F^-, Cl^-, tạo phức ít nhiều với Mo(VI), làm giảm độ nhạy của phản ứng. Kết tủa amoniphotphomolipdat tan được trong kiềm dư, trong dung dịch NH_3 :



$$(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow + 24OH^- \rightarrow 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + PO_4^{3-} + 14H_2O$$

2. Axit photphomolipđic $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ cũng như muối của nó (ví dụ $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ có tính oxi hóa. Nó oxi hóa được nhiều chất khử hữu cơ và vô cơ mà chính bản thân axit molipđic không oxi hóa được. Chẳng hạn, Sn^{2+} bị amoniphotphomolipđat oxi hóa. Phản ứng tạo thành xanh molipđen có màu xanh. Benziđin khử amoniphotphomolipđat (trong môi trường đệm axetat) thành 2 sản phẩm màu xanh là xanh benziđin (do benziđin bị oxi hóa) và xanh molipđen (do axit molipđic bị khử).

Phản ứng khá nhạy, cho phép phát hiện các lượng vết PO_4^{3-}.

Chú ý rằng, các chất khử mạnh có thể khử axit molipđic thành xanh molipđen.

§11.4. CÁC ANION CỦA ASEN

As = 74,9 ; (Ar) $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$

I – TÍNH CHẤT CHUNG

1. Tính chất axit – bazơ

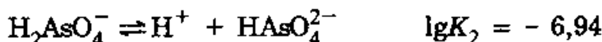
a) Trong môi trường axit đặc, As tồn tại dưới dạng cation AsO^+ không màu. Axit asenơ H_3AsO_3 là một axit rất yếu, tan trong nước (lg$K$ = –9). Trong dung dịch kiềm (pH > 10,2) tồn tại dưới dạng anion asenit AsO_2^-, có cả $HAs_2O_4^-$.

Asen oxit As_2O_3 tan trong các dung dịch kiềm mạnh và HCl đặc.

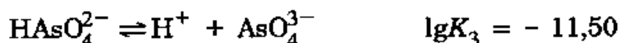
b) Các cation của As(V) không tồn tại. H_3AsO_4 là axit 3 nấc, không màu, tính chất gần giống H_3PO_4.



$$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^- \qquad \lg K_1 = -2,19$$



$$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-} \qquad \lg K_2 = -6,94$$



$$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-} \qquad \lg K_3 = -11,50$$

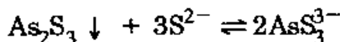
2. Tính chất tạo phức

As(III) tạo phức với ion Cl^- trong dung dịch HCl : AsOCl, $AsOHCl_2$, $AsCl_3$:

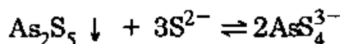


$$H_3AsO_3 + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons AsOCl + 2H_2O \qquad \lg K = -1,1.$$

As cũng tạo phức thio với ion S^{2-}, vì vậy As_2S_3 và As_2S_5 cũng tan trong kiềm và sunfua kiềm :



$$As_2S_3\downarrow + 3S^{2-} \rightleftharpoons 2AsS_3^{3-}$$



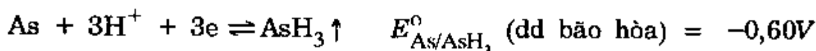
$$As_2S_5\downarrow + 3S^{2-} \rightleftharpoons 2AsS_4^{3-}$$

Khác với antimon, asen sunfua tan được cả trong bazơ kiềm rất yếu như $(NH_4)_2CO_3$, dung dịch NH_3.

As(V) tạo phức với tatrat, tạo phức dị đa với Mo(VI), W(VI), các phức với các poliancol.

3. Tính chất oxi hóa – khử

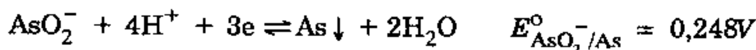
a) Asen có thể bị khử thành asin AsH_3 :



$$As + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons AsH_3\uparrow \quad E^o_{As/AsH_3} \text{ (dd bão hòa)} = -0,60V$$

Zn ($E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$) khử được As thành AsH_3.

b) As(III) có thể bị khử thành As :



$$AsO_2^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons As\downarrow + 2H_2O \quad E^o_{AsO_2^-/As} = 0,248V$$

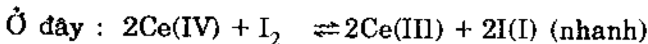
Trong dung dịch HCl đặc, Sn khử rất chậm $HAsO_2$ thành kết tủa keo As màu nâu.



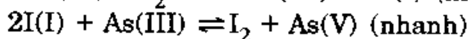
c) $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O \quad E^o = 0,56V$

Thế có giá trị trung bình, H_3AsO_4 chỉ bị khử trong môi trường rất axit và vận tốc phản ứng cũng rất chậm. Ngày ở pH ≈ 0,5 chỉ có các chất khử rất mạnh mới khử được H_3AsO_4 và vận tốc cũng rất chậm. Để tăng tốc độ phản ứng thường dùng một số chất xúc tác, ví dụ $I_2/2I^-$. Các chất SO_2, Sn^{2+} khử được H_3AsO_4 khi có xúc tác.

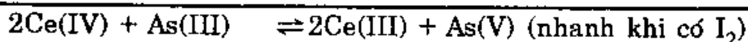
H_3AsO_3 bị oxi hóa trở lại thành H_3AsO_4 rất chậm, ngay cả với các chất oxi hóa rất mạnh. Tuy vậy, khi dùng xúc tác thì phản ứng xảy ra nhanh hơn. Chẳng hạn, Ce(IV) hoặc MnO_4^- oxi hóa rất chậm As(III) thành As(V), nhưng khi có I_2 làm xúc tác thì phản ứng xảy ra nhanh hơn.



Ở đây : $2Ce(IV) + I_2 \rightleftharpoons 2Ce(III) + 2I(I)$ (nhanh)

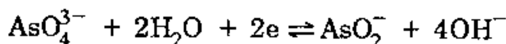


$2I(I) + As(III) \rightleftharpoons I_2 + As(V)$ (nhanh)

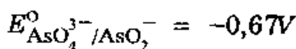


$2Ce(IV) + As(III) \rightleftharpoons 2Ce(III) + As(V)$ (nhanh khi có I_2)

d) Trong dung dịch kiềm As(III) thể hiện tính khử mạnh hơn :



$$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons AsO_2^- + 4OH^-$$



$$E^o_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-} = -0,67V$$

chẳng hạn ở pH = 8.

$$E_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-} = -0{,}67 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_2^-]} - \frac{0{,}059}{2}\lg(10^{-6})^4$$

$$= 0{,}038 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_2^-]} < E_{I_2/2I^-}\ (\approx 0{,}55V)$$

vì vậy I_2 bị As(III) khử thành I^-.

Ngược lại, trong dung dịch axit, (ví dụ $[H^+] = 2$ *ion-g/l*)

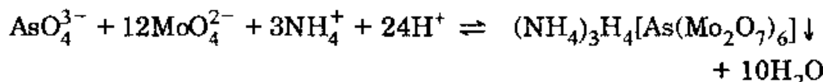
$$E^o_{H_3AsO_4/H_3AsO_3} = 0{,}56 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[H_3AsO_4]}{[H_3AsO_3]} + \frac{0{,}059}{2}\lg[H^+]^2$$

$$= 0{,}58 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[H_3AsO_4]}{[H_3AsO_3]} > E^o_{I_2/2I^-}$$

nên I^- lại bị oxi hóa thành I_2.

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN As

1. $(NH_4)_2MoO_4$ khi có HNO_3 (pH ≤ 1) tạo với AsO_4^{3-} kết tủa vàng aseniomolipđat :



$$AsO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 24H^+ \rightleftharpoons (NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]\downarrow + 10H_2O$$

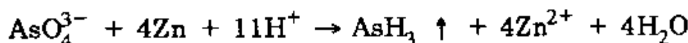
As(III) được oxi hóa trước thành As(V) bằng cách đun sôi với HNO_3. Kết tủa tan trong kiềm. Phản ứng thực hiện tốt khi có lượng dư NH_4NO_3 và ở nhiệt độ 100°C.

Ion PO_4^{3-} cho phản ứng tương tự.

Các chất có thể khử Mo(VI) và As(V) cản trở phản ứng.

2. Khử asen thành asin

Các hợp chất của As(III) và As(V) bị Zn khử trong môi trường axit thành AsH_3 :



$$AsO_4^{3-} + 4Zn + 11H^+ \rightarrow AsH_3 \uparrow + 4Zn^{2+} + 4H_2O$$

Trong môi trường kiềm, Al khử As(III) thành AsH_3. Có thể nhận ra asin bằng phản ứng trên giấy tẩm $AgNO_3$: ta sẽ được vệt ẩm màu vàng đến đen trên giấy do Ag^+ bị khử thành Ag kim loại.

Chương 12

CÁC ANION CỦA CACBON VÀ SILIC



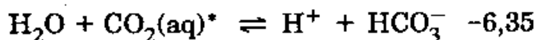
C = 12,01 ; $1s^2 2s^2 2p^2$, Si = 28,08 ; (Ne) $3s^2 3p^2$

Cacbon và silic nằm trong nhóm IV của bảng tuần hoàn. Có các trạng thái oxi hóa từ −4 đến +4. Các ion thường gặp trong dung dịch nước của C là CO_3^{2-}, CN^-, SCN^-, CH_3COO^-, $C_2O_4^{2-}$, $HCOO^-$, v.v..., của Si là SiO_3^{2-}.

§12.1. ION CACBONAT CO_3^{2-}

I – TÍNH CHẤT CHUNG

Ion cacbonat là một bazơ, vì axit cacbonic là một axit rất yếu :



$$H_2O + CO_2(aq)^* \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \quad -6,35$$



$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad -10,33$$

pH của dung dịch CO_3^{2-} 0,1*M* vào khoảng 11,7.

pH của dung dịch HCO_3^- vào khoảng 8,3 và pH của dung dịch bão hòa khí CO_2 (độ tan của $CO_2 \approx 3.10^{-2}$ *M* ở 25°C) vào khoảng 4.

* CO_2(aq) chỉ CO_2 tan trong nước.

Khi axit hóa các dung dịch cacbonat thì có CO_2 bay ra.

Có thể đuổi CO_2 ra khỏi nước bằng cách đun sôi hoặc cho một luồng khí trơ (N_2, không khí sạch) lội qua.

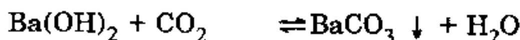
Ion HCO_3^- tạo được một số phức chất ít bền với một số ion kim loại : $CaHCO_3^+$ ($\lg\beta$ = 1,26), $MgHCO_3^+$ (1,16), $MnHCO_3^+$ (1,8), v.v...

Các cacbonat kim loại kiềm, amoni tan, còn các cacbonat kim loại khác thì ít tan trong nước.

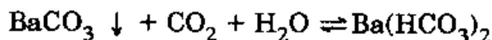
II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION CO_3^{2-}

Phản ứng với các axit

Các axit tác dụng với ion CO_3^{2-} làm giải phóng CO_2. Để nhận ra CO_2 có thể dùng nước vôi trong $Ca(OH)_2$ hoặc nước barit $Ba(OH)_2$. Các dung dịch này hóa đục khi gặp CO_2 vì trở thành muối cacbonat ít tan. Tuy vậy khi có dư CO_2 thì dung dịch lại trong suốt vì tạo thành muối hiđrocacbonat tan :



$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightleftharpoons BaCO_3 \downarrow + H_2O$$

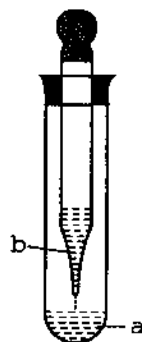


$$BaCO_3 \downarrow + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ba(HCO_3)_2$$

Để phát hiện ion CO_3^{2-} tốt nhất là dùng dụng cụ như ở hình vẽ 6. Trong ống nghiệm a đựng dung dịch phân tích. Trong ống nhỏ giọt b đựng dung dịch $Ca(OH)_2$ hoặc $Ba(OH)_2$.

Khi axit hóa dung dịch a thì khí CO_2 bay lên làm đục dung dịch trong ống b.

Các ion SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ cản trở phản ứng vì khi bị axit hóa sẽ cho SO_2 bay ra cũng làm đục nước vôi hoặc nước barit do tạo thành $CaSO_3$ hoặc $BaSO_3$ ít tan.



Hình 6 : Dụng cụ phát hiện ion CO_3^{2-}

Để tránh ảnh hưởng cản trở của các ion này người ta oxi hóa chúng trước bằng H_2O_2. Cũng có thể phân biệt kết tủa cacbonat với kết tủa sunfit bằng tác dụng của H_2SO_4 khi có $KMnO_4$.

Dung dịch $KMnO_4$ sẽ mất màu do bị SO_2 khử.

§12.2. ION XIANUA, CN^-

I – TÍNH CHẤT CHUNG

Ion CN^- là một bazơ, vì axit liên hợp axit xianhiđric là axit rất yếu :



$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^- \qquad \lg K = -9{,}35$$

pH của dung dịch CN^- 0,1*M* vào khoảng 11.

Axit xianhiđric sôi ở 26°C, tan trong nước, có mùi hạnh nhân, *vô cùng độc* (hàm lượng 0,0003 *mg/l* của HCN trong không khí đã có thể gây ngộ độc chết người !).

Khi đun nóng các dung dịch CN^- ở pH < 9 thì HCN đã bay ra. Vì vậy phải hết sức cẩn thận khi điều chỉnh pH của các dung dịch CN^-.

Các xianua kiềm, amoni tan trong nước. Đa số các xianua khác khó tan trong nước, nhưng một số lớn tan trong CN^- dư do tạo phức xianua bền.

Chẳng hạn, AgCN ít tan trong nước ($\lg K_s = -15{,}8$) nhưng tan trong thuốc thử do tạo phức bền

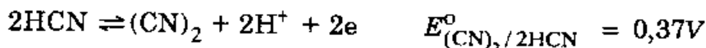


$$AgCN\downarrow + CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- \qquad \lg K = 5{,}3$$

CN^- tạo được phức khá bền với Ag^+ ($\lg\beta_{2-4}$ = 21,1 ; 21,8 ; 20,67), Co^{2+} ($\lg\beta_6$ = 19), Cu^+ ($\lg\beta_{2-4}$ = 24 ; 28,6 ; 30,3), Fe^{3+} ($\lg\beta_6$ = 42,0), Fe^{2+} ($\lg\beta_6$ = 35,0), Hg^{2+} ($\lg\beta_{1-4}$ = 18 ; 34,7 ; 38,5 ; 42,5), Cd^{2+} ($\lg\beta_4$ = 18,85), Ni^{2+} ($\lg\beta_4$ = 22), Zn^{2+} ($\lg\beta_4$ = 12,6), Cu^{2+} ($\lg\beta_4$ = 25).

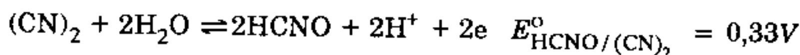
Do khả năng tạo phức bền này mà người ta thường sử dụng ion CN^- để che các ion cản trở khi phát hiện các ion. Chẳng hạn, dùng CN^- để che Cu^{2+} khi làm kết tủa Cd^{2+} bằng H_2S, v.v...

HCN có tính khử. Chẳng hạn,



$$2HCN \rightleftharpoons (CN)_2 + 2H^+ + 2e \qquad E^o_{(CN)_2/2HCN} = 0{,}37V$$

và sau đó :



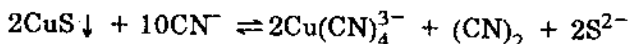
$$(CN)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2HCNO + 2H^+ + 2e \quad E^o_{HCNO/(CN)_2} = 0{,}33V$$

Phản ứng oxi hóa – khử xảy ra chậm trong môi trường axit.

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION CN^-

Hòa tan CuS

Kết tủa nâu đen CuS mới chế tan dễ trong dung dịch chứa CN^- do tạo phức $Cu(CN)_4^{3-}$ bền.



$$2CuS\downarrow + 10CN^- \rightleftharpoons 2Cu(CN)_4^{3-} + (CN)_2 + 2S^{2-}$$

§12.3. ION THIOXIANAT SCN^-

I – TÍNH CHẤT CHUNG

Dung dịch nước của SCN^- có phản ứng trung tính vì HSCN là một axit tương đối mạnh :



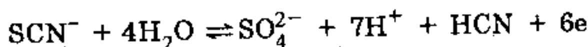
$$HSCN \rightleftharpoons H^+ + SCN^- \quad \lg K = -0{,}85$$

Các muối thioxianat đều tan trong nước trừ AgSCN ($\lg K_s$ = −12) ; $Hg_2(SCN)_2$ (−19,5) ; CuSCN (−14,3) ; $Pb(SCN)_2$ (−4,7). Các muối này ít tan trong các axit.

Ion thioxianat tạo được phức chất với nhiều kim loại trong đó nhiều phức chất có màu : $Fe(SCN)_n$ màu đỏ (n = 1 – 5), $Co(SCN)_n$ (n = 1 – 4) màu xanh, $MoO(SCN)_5^{2-}$ màu đỏ, v.v...

Các muối phức thường tan trong các dung môi hữu cơ như ete, rượu, axeton.

Ion SCN^- là chất khử :

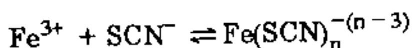


$$SCN^- + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 7H^+ + HCN + 6e$$

II - PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION SCN^-

Tạo phức với ion Fe^{3+}

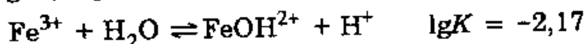
Ion Fe^{3+} tạo được với SCN^- phức màu đỏ máu :



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_n^{-(n-3)}$$

$\lg\beta_n$ (n = 1 - 5) = 3,03 ; 4,97 ; 6,37 ; 7,17 ; 7,19.

Cần thực hiện phản ứng trong môi trường axit để ngăn ngừa phản ứng tạo phức hiđroxo của Fe^{3+} vốn xảy ra rất mạnh :



$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+ \qquad \lg K = -2,17$$

Các chất khử mạnh khử Fe^{3+} thành Fe^{2+}, các chất oxi hóa mạnh oxi hóa SCN^-, cần được tách trước. Trong trường hợp này mới đầu người ta làm kết tủa các ion $Fe(CN)_6^{4-}$ và $Fe(CN)_6^{3-}$ bằng Zn^{2+} và Ba^{2+}, sau khi tách kết tủa người ta tiếp tục làm kết tủa các ion halogenua và cả SCN^- bằng $AgNO_3$ rồi hòa tan kết tủa thu được trong lượng ít NH_3 để chuyển SCN^- vào dung dịch (cùng với Cl^-). Axit hóa dung dịch bằng HCl rồi tìm SCN^- bằng Fe^{3+}.

§12.4. ION AXETAT CH_3COO^-

I - TÍNH CHẤT CHUNG

Dung dịch CH_3COO^- có phản ứng bazơ yếu vì axit axetic là axit yếu :



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad -4,76$$

pH của dung dịch CH_3COO^- 0,1M vào khoảng 8,8.

Axit axetic dễ bay hơi, có mùi dấm đặc trưng.

Tất cả các muối axetat đều tan trong nước. Ít tan nhất là $AgCH_3COO$ ($\lg K_s$ = –2,7) và $Hg_2(CH_3COO)_2$ (–14,7).

Ion axetat tạo được một số phức chất tương đối bền với Fe^{3+} ($\lg\beta_{1-3}$ = 3,38 ; 6,1 ; 8,7), với Fe^{2+} ($\lg\beta_{1-3}$ = 3,2 ; 6,1 ; 8,3), với Pb^{2+} ($\lg\beta_{1-4}$ = 2,68 ; 4,08 ; 6,48 ; 8,58), với Cd^{2+}, Ce^{3+}, La^{3+}, In^{3+}, Zn^{2+}, Tl^{3+}, UO_2^{2+}, v.v... Phức với Hg^{2+} khá bền ($\lg\beta_2$ = 8,4).

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION CH_3COO^-

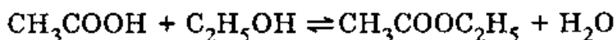
1. Tạo phức với Fe^{3+}

Ion CH_3COO^- tạo phức màu đỏ chè với ion Fe^{3+}.

Khi đun nóng xuất hiện kết tủa đỏ nâu axetat bazơ $Fe(OH)_2CH_3COO$.

2. Phản ứng tạo este etyl axetat

Khi có H_2SO_4, rượu etylic tác dụng với axetat tạo thành este etyl axetat có mùi đặc trưng



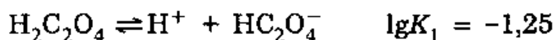
$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Tốc độ phản ứng tăng nhanh khi đun nóng. Một ít $AgNO_3$ hoặc Ag_2SO_4 xúc tác cho phản ứng.

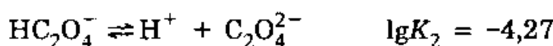
§12.5. ION OXALAT $C_2O_4^{2-}$

I – TÍNH CHẤT CHUNG

Axit oxalic là axit hai nấc :



$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \qquad \lg K_1 = -1,25$$

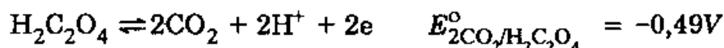


$$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-} \qquad \lg K_2 = -4,27$$

Dung dịch oxalat kiềm có phản ứng bazơ yếu. pH của dung dịch $C_2O_4^{2-}$ 0,1M vào khoảng 8,6. Các oxalat kiềm, amoni tan trong nước, các oxalat khác đều ít tan trong nước nhưng tan được trong các axit vô cơ mạnh.

Ion $C_2O_4^{2-}$ tạo được phức chất với nhiều kim loại. Các phức chất ít bền với Ag^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, v.v..., các phức chất tương đối bền với Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, v.v..., các phức khá bền với Fe^{3+} ($\lg\beta_{1-3}$ = 9,4 ; 16,2 ; 20,2), Mn^{2+} ($\lg\beta_{1-3}$ = 9,98 ; 16,57 ; 19,42), Al^{3+} ($\lg\beta_{1-3}$ = 7,3 ; 13 ; 16,3), Th^{4+}, In^{3+}, v.v...

Ion $C_2O_4^{2-}$ và axit oxalic có tính khử mạnh :



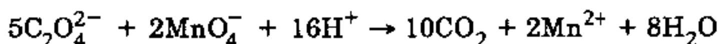
$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e \qquad E^o_{2CO_2/H_2C_2O_4} = -0,49V$$

Trong môi trường axit $H_2C_2O_4$ khử được MnO_4^- thành Mn^{2+}. Phản ứng này được dùng để chuẩn hóa dung dịch $KMnO_4$ bằng $H_2C_2O_4$. Phản ứng xảy ra chậm khi nguội và nhanh khi đun nóng.

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION OXALAT

1. Phản ứng với dung dịch $KMnO_4$

Trong dung dịch H_2SO_4, khi đun nóng ion oxalat làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ và cho CO_2 bay ra :



$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Nếu trong dung dịch có cả ion CO_3^{2-} thì mới đầu cần axit hóa dung dịch và đun để đuổi hết CO_2. Sau đó thêm $KMnO_4$ vào : dung dịch $KMnO_4$ mất màu, đồng thời có CO_2 bay ra chứng tỏ có mặt của ion $C_2O_4^{2-}$.

2. Phản ứng với muối Ca^{2+}

Ion $C_2O_4^{2-}$ tạo với ion Ca^{2+} kết tủa trắng CaC_2O_4 không tan trong CH_3COOH nhưng tan trong các axit vô cơ.

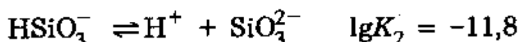
§12.6. ION SILICAT SiO_3^{2-}

I - TÍNH CHẤT CHUNG

Axit silic H_2SiO_3 là một axit 2 nấc rất yếu :



$$H_2SiO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSiO_3^- \quad \lg K_1 = -9{,}7$$



$$HSiO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SiO_3^{2-} \quad \lg K_2 = -11{,}8$$

Vì vậy ion SiO_3^{2-} bị proton hóa dễ dàng dưới tác dụng của các axit, kể cả axit rất yếu như axit cacbonic, ion NH_4^+. Phản ứng tạo ra dung dịch keo của gen axit silic giàu nước $H_2SiO_3.nH_2O$.

Dung dịch keo của axit silic thường rất bền. Việc thêm chất điện li không làm đông tụ dễ dàng keo silic. Muốn làm đông tụ keo silic người ta thường thêm dung dịch gelatin 0,3% trong môi trường HCl 6*N* khi đun nóng.

Axit silic mới chế tan được trong dung dịch Na_2CO_3 khi đun nóng nhẹ :



$$H_2SiO_3 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Khi nung nhẹ (100 - 120°C) kết tủa gen axit silic với HCl thì sẽ được SiO_2 khó tan. Nếu đun nóng SiO_2 với HF có lẫn H_2SO_4 đặc thì sẽ có SiF_4 dễ bay hơi và có thể đuổi dễ dàng. Bằng cách này có thể tách Si ra khỏi các oxit kim loại khác.

Các silicat kiềm tan trong nước. Các silicat khác khó tan. Trong dung dịch nước, Si tồn tại dưới dạng các ion SiO_3^{2-} SiF_6^{2-}, các anion của phức dị đa.

II - PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN ION SiO_3^{2-}

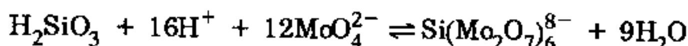
1. Phản ứng tạo thành axit silic

Khi axit hóa các dung dịch silicat thì tạo thành kết tủa trắng keo axit silic. Tùy điều kiện phản ứng có thể có kết tủa gen

hoặc tạo thành dung dịch keo. Việc thêm muối NH_4Cl hoặc NH_4NO_3 6*N* và khi đun nóng làm cho kết tủa keo đông tụ dễ hơn.

2. Phản ứng với amoni molipdat

a) Ion silicat tạo với $(NH_4)_2MoO_4$ trong dung dịch HNO_3 phức chất silicimolipđat tan màu vàng.



$$H_2SiO_3 + 16H^+ + 12MoO_4^{2-} \rightleftharpoons Si(Mo_2O_7)_6^{8-} + 9H_2O$$

b) Cũng như phức photphat, phức silicimolipđat bị benziđin và nhiều chất khử khác khử thành hợp chất màu xanh.

Ion PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} cản trở phản ứng vì cho phản ứng tương tự.

c) Để tránh ảnh hưởng cản trở của P, As người ta khử phức chất silicimolipđat khi có mặt của axit oxalic. Có thể dùng chất khử là benziđin hoặc Sn^{2+}, Fe^{2+}.

Chương 13

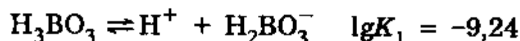
CÁC ANION CỦA BO

$B = 10{,}82$; $1s^2 2s^2 2p^1$

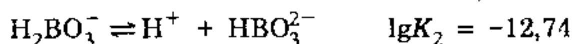
Bo ở nhóm III của bảng tuần hoàn. Trong dung dịch nước có các ion BO_3^{3-}, BO_2^-, $B_4O_7^{2-}$ và các anion phức.

I - TÍNH CHẤT CHUNG

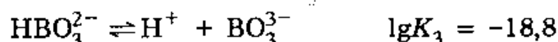
Axit orthoboric tan vừa phải trong nước (5g trong 100g nước ở 20°C) là axit ba nấc, rất yếu :



$$H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^- \quad \lg K_1 = -9{,}24$$

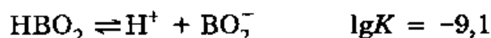


$$H_2BO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HBO_3^{2-} \qquad \lg K_2 = -12,74$$



$$HBO_3^{2-} \rightleftharpoons H^+ + BO_3^{3-} \qquad \lg K_3 = -18,8$$

Axit metaboric HBO_2 cũng là axit yếu :

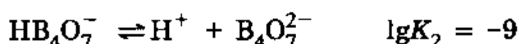


$$HBO_2 \rightleftharpoons H^+ + BO_2^- \qquad \lg K = -9,1$$

Axit tetraboric $H_2B_4O_7$ là axit mạnh hơn nhiều :



$$H_2B_4O_7 \rightleftharpoons H^+ + HB_4O_7^- \qquad \lg K_1 = -4$$

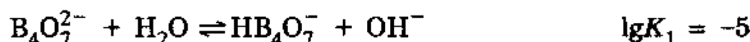


$$HB_4O_7^- \rightleftharpoons H^+ + B_4O_7^{2-} \qquad \lg K_2 = -9$$

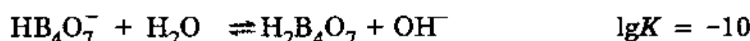
Người ta chưa biết được muối của axit orthoboric, chỉ có các muối của axit meta và tetraboric.

Đa số các muối borat đều khó tan trong nước, chỉ có các muối kim loại kiềm và amoni là dễ tan trong nước.

Natri tetraborat là chất rắn kết tinh $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$. Dung dịch nước có phản ứng bazơ :

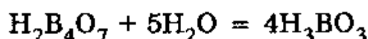


$$B_4O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HB_4O_7^- + OH^- \qquad \lg K_1 = -5$$



$$HB_4O_7^- + H_2O \rightleftharpoons H_2B_4O_7 + OH^- \qquad \lg K = -10$$

Sau đó $H_2B_4O_7$ bị phản trùng hợp tạo thành axit orthoboric.



$$H_2B_4O_7 + 5H_2O = 4H_3BO_3$$

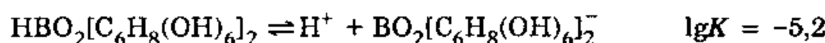
pH của dung dịch natri tetraborat 0,1*M* vào khoảng 9,2

Khi trung hòa dung dịch natritetraborat bằng HCl thì sẽ tạo thành axit H_3BO_3 có pH vào khoảng 5,1.

Axit boric tạo với các rượu đa chức những axit phức : axit manitoboric $HBO_2[C_6H_8(OH)_6]_2$, glixerinoboric $HBO_2[C_3H_5(OH)_3]_2$ và các muối tương ứng. Các axit này là những axit mạnh hơn axit boric nhiều :



$$HBO_2[C_3H_5(OH)_3]_2 \rightleftharpoons H^+ + BO_2[C_3H_5(OH)_3]_2^- \qquad \lg K = -6,52$$

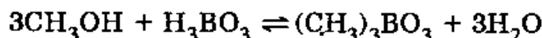


$$HBO_2[C_6H_8(OH)_6]_2 \rightleftharpoons H^+ + BO_2[C_6H_8(OH)_6]_2^- \qquad \lg K = -5,2$$

II – PHẢN ỨNG PHÁT HIỆN BO

1. Phản ứng với rượu

Khi có H_2SO_4 đặc, axit boric tạo với các rượu (etylic, metylic, glixerin) những este



$$3CH_3OH + H_3BO_3 \rightleftharpoons (CH_3)_3BO_3 + 3H_2O$$

Các este này dễ bay hơi, khi cháy cho ngọn lửa màu xanh lục.

2. Phản ứng với giấy nghệ

Giấy nghệ được tẩm dung dịch borat đã được axit hóa bằng HCl khi làm khô sẽ có màu đỏ thẫm. Khi cho phản ứng với NH_3 hoặc $(NH_4)_2CO_3$ màu đỏ sẽ chuyển sang đen hơi xanh lục.

HCl đặc, Fe^{3+}, MoO_4^{2-}, Ti^{4+}, NbO^+, TaO_2^+, Zr^{4+} cản trở phản ứng vì cũng cho màu đỏ. Tuy vậy màu của chúng gây ra sẽ không đổi khi cho tác dụng với kiềm.

Chương 14

HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH VỀ PHẢN ỨNG CỦA CÁC ANION

I – PHẢN ỨNG CỦA ION Cl^-

1. Phản ứng với dung dịch $AgNO_3$

a) Lấy 2 giọt dung dịch NaCl, thêm 2 giọt dung dịch $AgNO_3$. Li tâm lấy kết tủa chia làm 3 phần. Thêm vào mỗi phần lần lượt 2 giọt của các dung dịch NH_3 2*M* ; $(NH_4)_2CO_3$ 2*M* và hỗn hợp đệm bạc ($AgNO_3$ 0,01*M*, NH_3 0,25*M* và KNO_3 0,25*M*). Li tâm lấy dung dịch nước trong (nếu còn kết tủa) rồi cho tác dụng với 2 giọt dung dịch HNO_3 2*M*.

So sánh kết tủa thu được trong 3 trường hợp. Kết luận.

b) Lấy 1 giọt dung dịch NaCl. Thêm 1 giọt dung dịch hỗn hợp đệm bạc. Quan sát hiện tượng. Thêm tiếp 1 giọt HNO_3. Quan sát hiện tượng xảy ra. Giải thích.

2. Phản ứng với dung dịch $KMnO_4$

a) Lấy 1 giọt dung dịch NaCl, thêm 1 giọt dung dịch $KMnO_4$. Quan sát hiện tượng.

b) Thêm tiếp 1 giọt dung dịch H_2SO_4 2*M*. Lắc đều. Có gì xảy ra ? Giải thích.

II – PHẢN ỨNG CỦA ION Br^-

1. Phản ứng với dung dịch $AgNO_3$

Thực hiện phản ứng giống như đối với ion Cl^-. Phân biệt sự khác nhau giữa AgCl và AgBr.

2. Phản ứng với nước clo

a) Lấy 1 giọt dung dịch NaBr, thêm 1 giọt H_2SO_4 2*M*, 3 – 4 giọt $CHCl_3$ hoặc CCl_4. Thêm 1 giọt nước clo. Lắc đều.

b) Thử thêm tiếp 3 – 4 giọt nước clo nữa. Lắc đều. Có gì xảy ra ?

3. Phản ứng với dung dịch $KMnO_4$

a) Lấy 1 giọt dung dịch NaBr, thêm 1 giọt dung dịch $KMnO_4$. Lắc đều. Có gì xảy ra ?

b) Thêm tiếp 1 giọt dung dịch CH_3COOH 2*M*. Lắc đều. Có gì xảy ra ?

c) Làm như thí nghiệm b) nhưng thay bằng H_2SO_4 2*M*. Có gì xảy ra ? Giải thích.

III – PHẢN ỨNG CỦA ION I^-

1. Phản ứng với dung dịch $AgNO_3$

Làm thí nghiệm như đối với Cl^-. So sánh tính chất của AgCl, AgBr, và AgI.

2. Phản ứng với nước clo

a) Lấy vào ống nghiệm 1*ml* nước, thêm 1 giọt dung dịch KI, 1 giọt H_2SO_4 2*M*, 3 – 4 giọt $CHCl_3$ hoặc CCl_4.

Thêm 1 giọt dung dịch nước clo. Lắc kĩ. Quan sát màu lớp dung môi hữu cơ.

b) Tiếp tục thêm từng giọt nước clo. Để ý sự đổi màu của lớp dung môi hữu cơ. Giải thích.

3. Phản ứng với $NaNO_2$

Lấy 1*ml* nước vào ống nghiệm, thêm 1 giọt dung dịch KI, 1 giọt H_2SO_4 2*M* và 1 giọt dd $NaNO_2$. Quan sát hiện tượng. Đun nóng cho đến khi thăng hoa hết I_2. Lại tiếp tục thêm $NaNO_2$ và đun nóng. Lặp lại thí nghiệm cho đến khi cho $NaNO_2$ vào thì dung dịch không có màu xanh với hồ tinh bột.

4. Phản ứng với dd $KMnO_4$

a) Lấy 1 giọt dung dịch KI, thêm 1ml nước cất, 3 giọt CCl_4 hoặc $CHCl_3$, 1 giọt dung dịch $KMnO_4$. Lắc đều. Quan sát màu lớp dung môi hữu cơ.

b) Thêm tiếp 1 giọt CH_3COOH 2*M*. Lắc đều. Có gì xảy ra ?

c) Lặp lại thí nghiệm, thay CH_3COOH bằng H_2SO_4 2*N* và quan sát hiện tượng.

IV – NHẬN BIẾT CÁC ION HALOGENUA TỪ HỖN HỢP

Lấy 1 giọt dung dịch NaBr, 1 giọt dung dịch NaCl và 1 giọt dung dịch KI. Thêm 10 giọt nước. Lắc đều (dung dịch A).

a) Lấy 2 giọt dung dịch A, thêm 2 giọt H_2SO_4 2*M*, 3 – 4 giọt CCl_4 hoặc $CHCl_3$. Thêm từng giọt nước clo, vừa lắc đều vừa quan sát màu của lớp dung môi hữu cơ.

b) Lấy 1 giọt dung dịch A thêm 1 giọt H_2SO_4 2*M*. Thêm từng giọt dung dịch $NaNO_2$ khi đun nóng cho đến hết I_2. Thêm 3 giọt CCl_4 hoặc $CHCl_3$ và 1 giọt nước clo. Quan sát màu lớp dung môi hữu cơ.

c) Lấy 1 giọt dung dịch A. Thêm 1 giọt dung dịch đệm bạc. Lắc đều. Li tâm bỏ kết tủa. Thêm 1 giọt dung dịch HNO_3 2*M* vào dung dịch thu được. Quan sát màu kết tủa xuất hiện.

Giải thích quá trình thực nghiệm. Kết luận.

V – PHẢN ỨNG CỦA ION SO_4^{2-}

Phản ứng với ion Ba^{2+}

Lấy 1 giọt dung dịch Na_2SO_4, thêm 1 giọt dung dịch $BaCl_2$. Thử tính tan của kết tủa trong HNO_3 2*M*.

VI – PHẢN ỨNG CỦA ION S^{2-}

1. Phản ứng với axit

Lấy 3 giọt dung dịch Na_2S. Thêm 3 giọt HCl 2*M*. Đun nóng nhẹ. Lấy giấy lọc tẩm $Pb(CH_3COO)_2$ đặt gần miệng ống nghiệm. Quan sát sự thay đổi màu của giấy lọc.

2. Phản ứng với $AgNO_3$

Lấy 1 giọt dung dịch Na_2S, thêm 2 giọt KCN 2*M*, 1 giọt $AgNO_3$. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

VII – PHẢN ỨNG CỦA ION NO_3^-

1. Phản ứng với Cu và H_2SO_4

Lấy 1 giọt dung dịch $NaNO_3$, 2 giọt H_2SO_4 đặc và 1 mẩu đồng lá. Lắc đều. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

2. Phản ứng với Al và NaOH

Lấy 3 giọt dung dịch $NaNO_3$, thêm 5 giọt NaOH 2*M*. Thêm một ít bột nhôm. Đun cách thủy. Dùng giấy tẩm thuốc thử Netle hoặc giấy quỳ đỏ tẩm nước để thử xem có NH_3 bay ra không ?

3. Phản ứng tạo thành sunfat nitrozin

Lấy 1 giọt dung dịch $NaNO_3$, thêm 3 giọt dung dịch $FeSO_4$, cho 1 giọt dung dịch H_2SO_4 đặc chảy dọc theo thành ống nghiệm (không được lắc trộn dung dịch). H_2SO_4 đặc sẽ lắng xuống đáy ống nghiệm. Quan sát màu xuất hiện giữa ranh giới hai lớp chất lỏng. Lắc đều, quan sát hiện tượng. Giải thích.

VIII – PHẢN ỨNG CỦA ION NO_2^-

1. Phản ứng với dung dịch $KMnO_4$

Lấy 1 giọt dung dịch $NaNO_2$, thêm 1 giọt dung dịch H_2SO_4 2*M* và 1 giọt dung dịch $KMnO_4$. Lắc đều. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

2. Phản ứng với thuốc thử Griess

Lấy 2 giọt dung dịch $NaNO_2$ vào lỗ tấm sứ nhỏ giọt, thêm 1 – 2 giọt axit axetic đặc, 5 giọt thuốc thử mới chế. Dùng đũa thủy tinh khuấy đều và đợi 5 – 10 phút. Quan sát màu xuất hiện.

IX – PHẢN ỨNG CỦA ION PHOTPHAT

1. Sự phân li từng nấc của H_3PO_4

Lấy 1*ml* dung dịch H_3PO_4 2*M*, thêm 1 giọt dung dịch chỉ thị metyl da cam. Thêm từng giọt dung dịch NaOH 2*M*. Quan

sát sự đổi màu của chất chỉ thị (từ đỏ sang vàng). Thêm 2 giọt dung dịch phenolphtalein. Tiếp tục thêm từng giọt NaOH cho đến khi màu dung dịch chuyển từ không màu sang hồng. Giải thích.

2. Phản ứng với $(NH_4)_2MoO_4$

a) Lấy 2 giọt dung dịch Na_2HPO_4, thêm 2 giọt dung dịch HNO_3 đặc, 3 giọt thuốc thử. Đun nhẹ (≈ 40°C), nếu cần lấy đũa thủy tinh cọ nhẹ ở thành ống nghiệm. Quan sát màu kết tủa xuất hiện. Viết phương trình phản ứng.

b) Lặp lại thí nghiệm a) nhưng trước khi cho thuốc thử cần nhỏ vào hỗn hợp 2 giọt dung dịch axit tatric.

c) Li tâm lấy kết tủa và thử tính tan trong dung dịch NH_3.

3. Phản ứng với $(NH_4)_2MoO_4$ và benzidin

Lấy 1 giọt dung dịch Na_2HPO_4, 1 ít hạt NH_4NO_3 muối rắn và 2 - 3 giọt $(NH_4)_2MoO_4$. Đun nhẹ, làm nguội, thêm 1 giọt dung dịch benzidin trong CH_3COOH và 1 ít hạt CH_3COONa. Quan sát màu. Giải thích.

4. Phản ứng với $(NH_4)_2MoO_4$ và $SnCl_2$: Lặp lại thí nghiệm 3 nhưng thay benzidin bằng dung dịch $SnCl_2$.

X - PHẢN ỨNG CỦA ION AsO_4^{3-}

1. Phản ứng tạo thành asen sunfua

a) Lấy 2 giọt dung dịch $(NH_4)_3AsO_4$, thêm 2 giọt nước, 2 giọt HCl đặc, và cho H_2S lội qua dung dịch. Quan sát trạng thái và màu sắc của kết tủa tạo thành.

b) Đun nóng hỗn hợp, làm nguội, li tâm lấy kết tủa chia làm 3 phần. Thử tính tan của kết tủa lần lượt trong NaOH, HNO_3, $(NH_4)_2S$. Kết luận.

2. Phản ứng oxi hóa I^-

a) Lấy 1 giọt dung dịch $(NH_4)_3AsO_4$, thêm 3 giọt KI, vừa thêm từng giọt HCl 2*M* vừa lắc đều. Thêm 3 giọt dung dịch hồ tinh bột. Quan sát màu dung dịch.

b) Thêm tiếp từng giọt dung dịch $NaHCO_3$ cho đến ngừng thoát bọt khí CO_2. Lại thêm tiếp 3 giọt $NaHCO_3$ 2*M* nữa. Quan sát hiện tượng xảy ra. Giải thích.

3. Phản ứng với $(NH_4)_2MoO_4$

a) Lấy 1 giọt dung dịch $(NH_4)_3AsO_4$, 3 giọt HNO_3, 5 giọt dung dịch $(NH_4)_2MoO_4$. Đun sôi dung dịch. Quan sát màu và dạng kết tủa tạo thành.

b) Lấy 1 giọt dung dịch $(NH_4)_3AsO_4$, 3 giọt dung dịch axit tatric hoặc dung dịch $NaKC_4H_4O_6$, 5 giọt dung dịch $(NH_4)_2MoO_4$. Đun sôi dung dịch. Quan sát hiện tượng, so sánh với kết quả thu được trong trường hợp a). Kết luận.

XI - PHẢN ỨNG CỦA ION CO_3^{2-}

1. Phản ứng bazơ của ion CO_3^{2-}

Lấy 1*ml* dung dịch Na_2CO_3 2*M*, thêm 1 giọt dung dịch phenolphtalein. Thêm từng giọt dung dịch HCl 2*M* đến vừa mất màu dung dịch. Thêm 1 giọt dung dịch metyl da cam. Lại thêm tiếp từng giọt dung dịch HCl đến đổi màu dung dịch từ vàng sang hồng da cam. Giải thích.

2. Phản ứng tạo thành CO_2

Lấy vào ống nghiệm phát hiện ion cacbonat 1*ml* dung dịch Na_2CO_3. Thêm thật nhanh 1*ml* H_2SO_4 2*M*. Đậy nhanh nút có ống nhỏ giọt đã lấy sẵn dung dịch $Ca(OH)_2$. Quan sát sự thay đổi trạng thái dung dịch trong ống nhỏ giọt.

XII – PHẢN ỨNG CỦA ION SCN^-

1. Phản ứng với $AgNO_3$

a) Lấy 1 giọt dung dịch KSCN. Thêm 1 giọt dung dịch $AgNO_3$. Quan sát màu kết tủa xuất hiện.

Thêm 2 – 3 giọt HNO_3. Kết tủa có tan không ? Tại sao ?

b) Li tâm lấy kết tủa. Thêm từng giọt dung dịch NH_3 2*M*.

Kết tủa có tan không ? Thử axit hóa dung dịch thu được bằng vài giọt dung dịch HNO_3 2*M*. Có gì xảy ra ?

2. Phản ứng với dung dịch $FeCl_3$

a) Lấy 1 giọt dung dịch $FeCl_3$, thêm 2 giọt HNO_3 2*M*. Thêm 1 giọt dung dịch SCN^-. Quan sát màu dung dịch. Lại thêm tiếp từng giọt SCN^- cho đến dư (độ 4 – 5 giọt). Màu dung dịch có thay đổi rõ không ?

b) Chia dung dịch thu được làm 2 phần. Thêm từng giọt NaF vào phần 1 cho đến dư (độ 5 – 6 giọt).

Thêm vào phần 2 từng giọt dung dịch Na_2HPO_4 cho đến dư (độ 5 – 6 giọt). Có hiện tượng gì xảy ra ? Kết luận.

c) Thêm từng giọt HCl 2*M* vào các dung dịch thu được trong thí nghiệm b). Có hiện tượng gì xảy ra ? Giải thích.

XIII – PHẢN ỨNG CỦA ION AXETAT

1. Phản ứng bazơ

a) Lấy 3 giọt dung dịch $NaCH_3COO$. Thêm 1 giọt dung dịch phenolphtalein. Có hiện tượng gì xảy ra ? Giải thích.

b) Thêm 2 giọt H_2SO_4 đặc vào a). Đun cách thủy, ngửi mùi dấm của axit axetic giải phóng ra. Nếu không ngửi thấy rõ thì đổ dung dịch ra bát sứ, vừa cô cạn vừa ngửi mùi.

2. Phản ứng với dung dịch $FeCl_3$

Lấy 10 giọt dung dịch CH_3COONa, thêm 2 giọt dung dịch $FeCl_3$. So sánh màu dung dịch thu được với màu dung dịch $FeCl_3$.

Thêm 1 thể tích nước. Đun sôi. Có gì xảy ra ? Giải thích.

XIV – PHẢN ỨNG CỦA ION BORAT

1. Phản ứng bazơ

Lấy 1*ml* dung dịch $Na_2B_4O_7$. Thêm 1 giọt metyl da cam. Quan sát màu. Thêm tiếp từng giọt HCl 0,2*M* cho đến khi đổi màu dung dịch từ vàng sang hồng da cam. Giải thích.

2. Phản ứng với rượu metylic

Lấy 1*ml* dung dịch borax $Na_2B_4O_7$ vào 1 bát sứ, thêm 1*ml* H_2SO_4 đặc, làm nguội, thêm một ít rượu metylic (hoặc glixerin). Lắc kĩ. Đốt nóng. Quan sát màu ngọn lửa.

3. Phản ứng với giấy nghệ

Lấy 1 *ml* dung dịch borax, thêm 1*ml* HCl 2*M*. Nhúng 1 mẩu giấy nghệ vào dung dịch thu được. Quan sát màu trên giấy. Nhỏ lên giấy 1 giọt dung dịch NH_3 đặc. Có gì xảy ra ?

CÂU HỎI

1. Cho biết khả năng tan của các muối AgCl, AgBr, và AgI trong các dung dịch sau :

a) $(NH_4)_2CO_3$ 2*M* b) NH_3 2*M* c) NH_3 0,25*M*, Ag^+ 0,01*M* và KNO_3 0,25*M*.

2. Thêm dần dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch Cl^-, Br^-, I^- cùng nồng độ 0,01*M* cho đến dư. Có những hiện tượng gì xảy ra ?

Lọc lấy kết tủa cho tác dụng với hỗn hợp đệm bạc (NH_3 0,25*M*, Ag^+ 0,01*M*, KNO_3 0,25*M*). Lọc tách dung dịch, axit hóa chậm bằng HNO_3. Có gì xảy ra. Giải thích.

3. Mô tả hiện tượng xảy ra khi thêm dần nước clo vào lần lượt các dung dịch Br^- và I^-. Làm thế nào để phát hiện được Br^- và I^- trong hỗn hợp NaBr và KI bằng nước clo.

4. Hãy giải thích vì sao bằng cách thay đổi pH có thể oxi hóa lần lượt Cl^- ; Br^-, I^- bằng $KMnO_4$.

5. Hãy trình bày phương pháp nhận biết các ion trong hỗn hợp NaI và NaCl ; NaBr và NaCl ; NaI và NaBr.

6. Cho biết tính tan của các muối $BaCO_3$, $BaSO_4$, $BaSO_3$ trong HCl, trong CH_3COOH. Tính hằng số cân bằng của các phản ứng hòa tan.

Làm thế nào để phân biệt được các muối trên ?

7. Hãy dùng một vài thí nghiệm để chứng minh rằng ion S^{2-} có tính bazơ.

8. Cho dung dịch các ion S^{2-} 0,01*M* và Cl^- 0,01*M*. Thêm dần dung dịch $AgNO_3$ cho đến nồng độ 0,1*M*. Có gì xảy ra ?

Thêm tiếp KCN cho đến nồng độ 1*M*. Có gì xảy ra ? Giải thích.

9. Trình bày phản ứng khử ion NO_3^- bằng đồng kim loại.

10. Trình bày phản ứng khử ion NO_3^- bằng Fe^{2+} trong môi trường H_2SO_4. Ion NO_2^- có cản trở phản ứng không ?

11. Trình bày phương pháp nhận biết các ion NO_3^- và NO_2^- trong hỗn hợp của chúng.

12. Nêu điều kiện phản ứng giữa amoni molipđat với PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} và SiO_3^{2-}.

13. Trình bày phương pháp nhận biết ion PO_4^{3-} và AsO_4^{3-} trong hỗn hợp của chúng.

14. Phản ứng giữa ion AsO_4^{3-} và I^- phụ thuộc vào pH như thế nào ?

15. Nêu rõ phản ứng có thể dùng để nhận biết ion CH_3COO^- trong hỗn hợp của các ion CH_3COO^-, Cl^-, NO_2^-, SCN^-.

16. Axit hóa hỗn hợp chứa các ion NO_2^-, S^{2-}, I^-, Cl^- có hiện tượng gì xảy ra ?

17. Trình bày các phản ứng có thể dùng để nhận biết các anion trong các hỗn hợp sau :

a) Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, I^-, Na^+, K^+

b) CH_3COO^-, NO_3^-, Cl^-, Cu^{2+}, Ba^{2+}

c) PO_4^{3-}, Cl^-, SO_4^{2-}, NH_4^+

d) Br^-, CO_3^{2-}, NO_2^-, SO_4^{2-}, Na^+, K^+

18. Giải thích hiện tượng thực nghiệm sau đây :

a) Thêm dần dung dịch $NaNO_2$ vào dung dịch I_2 (trong KI) cho tới dư. Khi ấy dung dịch mất màu nâu.

b) Thêm từng giọt HCl vào hỗn hợp thu được. Dung dịch lại có màu nâu. Biết rằng phản ứng tự oxi hóa – khử của HNO_2 xảy ra chậm.

Chương 15

PHÂN TÍCH MỘT CHẤT CHƯA BIẾT

§15.1. CHẤT CHƯA BIẾT LÀ DUNG DỊCH (KHÔNG CHỨA KẾT TỦA)

I – THỬ SƠ BỘ

1. Quan sát màu dung dịch

Một số ion có màu trong dung dịch :

– Xanh lục : tùy nồng độ có thể có Cu^{2+}, Cr^{3+}, phức amin của Cu^{2+}, phức clorua của Co^{2+}, MnO_4^{2-} v.v...

– Xanh ve : Ni^{2+}, phức amin của Ni^{2+}.

– Hồng, đỏ da cam : Co^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- (nồng độ thấp).

– Tím : MnO_4^-.

– Vàng : CrO_4^2, Fe^{3+}.

v.v...

Chú ý : – Nếu trong dung dịch có nhiều ion có mặt thì dung dịch sẽ có màu tổ hợp của màu các ion riêng lẻ và tùy theo quan hệ nồng độ của chúng mà màu sẽ rất khác nhau.

Ví dụ, nếu dung dịch có Co^{2+} và Cu^{2+} thì dung dịch có thể có màu tím lục, tím hồng, xanh tím, v.v...

– Một số ion có màu có thể tồn tại ở trạng thái phức chất có màu khác hoặc không màu, ví dụ Fe^{3+} màu vàng nhưng phức chất FeF_6^{3-} không màu, $FeSCN^{2+}$ màu đỏ máu, Co^{2+} màu hồng nhưng phức $CoCl_4^{2-}$ màu xanh, v.v...

Vì vậy, nếu dung dịch không có màu thì có thể không có mặt các ion có màu nhưng phải kiểm tra sự có mặt của các ion phức không màu của các ion đó.

2. Thử môi trường của dung dịch

Dùng giấy quỳ hoặc giấy chỉ thị vạn năng thử môi trường của dung dịch.

a) Nếu dung dịch có phản ứng axit mạnh thì không có CO_3^-, HCO_3^- và nếu không có mùi nữa thì không có SO_3^{2-}, S^{2-}, NO_2^-. Không thể có mặt đồng thời các ion có tính oxi hóa và khử phản ứng được với nhau trong môi trường axit, ví dụ không thể cùng tồn tại I^- và NO_2^-, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ với I^-, NO_2^-. Dung dịch có thể chứa các ion kim loại đa hóa trị tạo phức hiđroxo rất mạnh, ví dụ Fe^{3+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Cu^{2+}, v.v...

b) Dung dịch có phản ứng trung tính hoặc bazơ (và không có kết tủa). Có thể có :

– các ion kim loại kiềm, kiềm thổ,

– các phức của các cation với NH_3, CN^-, F^-, v.v..., ví dụ $Ag(NH_3)_2^+$, $Cu(NH_3)_2^{2+}$, v.v...

– các anion của các kim loại có hiđroxit lưỡng tính : AlO_2^-, ZnO_2^{2-}, CrO_2^-, SnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, v.v...

– các anion kim loại ở trạng thái oxi hóa cao MnO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-}, v.v...

– hầu hết các anion.

II - PHÂN TÍCH CÁC ANION

Có thể tiến hành phân tích các anion từ từng phần dung dịch đầu.

III - PHÂN TÍCH CÁC CATION

1. Thử sơ bộ

a) Cần căn cứ vào kết quả phát hiện anion để suy luận về sự tồn tại các cation trong dung dịch.

Chẳng hạn, nếu dung dịch không chứa kết tủa mà có SO_4^{2-} thì không có Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, nếu có Cl^- hoặc Br^-, I^-, SCN^- thì không có Ag^+, Hg_2^{2+}, có thể không có Pb^{2+}.

Nếu dung dịch trung tính hoặc bazơ mà có CO_3^{2-} thì không có các cation tạo được kết tủa cacbonat hoặc hiđroxit.

b) Phát hiện sơ bộ sự có mặt của một số nhóm ion :

– Lấy 1 giọt dung dịch phân tích, thêm từng giọt NH_3 6*M*, vừa lắc đều vừa quan sát cho đến khi có mùi : có thể có kết tủa của các hiđroxit (photphat, asenat). Nếu không có kết tủa

xuất hiện có thể không có Al^{3+}, Sb(III), Bi^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Sn^{4+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} khi có NH_3 dư tạo dung dịch màu xanh.

– Li tâm bỏ kết tủa. Cho vào dung dịch thu được 1 giọt dung dịch Na_2S bão hòa.

Có thể có kết tủa sunfua màu đen của một số kim loại : Hg^{2+} (HgS tan trong thuốc thử dư), Bi^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} (kết tủa trắng), Cd^{2+} (kết tủa vàng), Mn^{2+} (kết tủa hồng).

2. Phân tích có hệ thống các cation từ nhóm II đến nhóm VI

(Phát hiện các cation kim loại kiềm từ dung dịch đầu).

3. Trong trường hợp nghi ngờ có thể kiểm tra các cation theo quy trình sau :

a) NH_4^+ : Lấy 1 giọt dung dịch phân tích (ddpt), thêm 5 giọt nước. Thêm 5 giọt NaOH 2*M*. Đun cách thủy. Dùng giấy thử Netle tẩm ướt hơ lên miệng ống nghiệm. Giấy sẽ hóa nâu khi có NH_4^+.

b) K^+ : Lấy 1 giọt ddpt, thêm 4 giọt NaOH 2*M*. Đun đến hết mùi NH_3 (thử với giấy tẩm thuốc thử Netle hoặc giấy quỳ đỏ). Li tâm. Lấy 1 giọt dung dịch thu được, thêm 1 giọt CH_3COOH đặc, 6 giọt $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Đợi vài phút sẽ có kết tủa vàng nếu có K^+.

c) Na^+ : Nếu ddpt không có các ion K^+, Sb(III), Bi(III) thì lấy ngay dung dịch đầu thử với uranylaxetat. Nếu ddpt có các ion trên thì lấy 1 – 2 giọt ddpt, thêm 2 giọt $HClO_4$ 2*N* để làm kết tủa ion K^+ dưới dạng $KClO_4$. Sau đó thêm từng giọt NH_3 đến có mùi NH_3. Li tâm lấy dung dịch.

Cô cạn còn 1 – 2 giọt. Thử bằng thuốc thử uranylaxetat kẽm.

d) Ba^{2+} : Lấy 1 giọt ddpt, thêm 2 giọt EDTA 10%.

Đun cách thủy 15 giây. Khi ấy các ion kim loại tạo phức hết với EDTA.

Thêm 1 giọt Mg^{2+} để đẩy ion Ba^{2+} ra khỏi phức bari complexonat BaY^{2-} :



$$BaY^{2-} \rightleftharpoons Ba^{2+} + Y^{4-} \qquad -7,78$$



$$Mg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MgY^{2-} \qquad 8,69$$



$$BaY^{2-} + Mg^{2+} \rightleftharpoons Ba^{2+} + MgY^{2-} \qquad \lg K = 0,91$$

Thêm 4 giọt CH_3COONH_4, 2 giọt K_2CrO_4. Đun cách thủy 2 phút sẽ có kết tủa vàng $BaCrO_4$ nếu có Ba^{2+}.

Khi trong dung dịch có Sb(III) phải đun trước với H_2O_2 để oxi hóa thành Sb(V) nếu không thì phức chất Sb(III) ít bền sẽ tạo kết tủa $Sb(OH)_3$ ở pH thí nghiệm.

e) Sr^{2+} : Li tâm hỗn hợp thu được trong thí nghiệm d) (nếu có kết tủa $BaCrO_4$), thêm 2 giọt dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ bão hòa. Đun cách thủy 15 giây. Thêm 2 giọt rượu etylic. Làm nguội, để yên 5 phút.

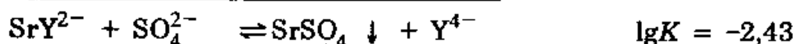
Khi có Sr^{2+} thì có kết tủa $SrSO_4$:



$$SrY^{2-} \rightleftharpoons Sr^{2+} + Y^{4-} \qquad -8,63$$



$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons SrSO_4 \downarrow \qquad 6,2$$



$$SrY^{2-} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons SrSO_4 \downarrow + Y^{4-} \qquad \lg K = -2,43$$

Hằng số cân bằng tương đối bé vì vậy phải thêm rượu etylic để làm giảm K_s và dùng dư SO_4^{2-}.

Tuy vậy, khi có rượu thì từ dung dịch bão hòa $(NH_4)_2SO_4$ có thể có kết tủa muối amoni sunfat tách ra. Vì vậy cần làm thí nghiệm trắng (tức là so sánh với dung dịch gồm : một ít giọt nước lấy bằng thể tích dung dịch phân tích + 2 giọt $(NH_4)_2SO_4$ bão hòa, đun cách thủy, thêm 2 giọt rượu, làm nguội, để yên 5 phút).

g) Ca^{2+} : Lấy 2 giọt ddpt. Thêm 1 giọt dung dịch HCl và 2 giọt dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ để làm kết tủa hết Ba^{2+} và Sr^{2+}. Đun cách thủy 5 phút. Li tâm bỏ kết tủa (nếu có). Lấy 1 giọt dung dịch, thêm 1 giọt EDTA 10%, 4 giọt dung dịch đệm amoniac – amoni clorua (để chuyển hết các ion thành phức complexonat).

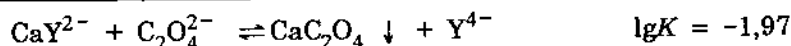
Thêm 2 giọt $(NH_4)_2C_2O_4$. Đun cách thủy 5 phút. Nếu có Ca^{2+} sẽ có kết tủa CaC_2O_4 tách ra :



$$CaY^{2-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Y^{4-} \qquad -10,57$$



$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons CaC_2O_4 \downarrow \qquad 8,6$$



$$CaY^{2-} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons CaC_2O_4 \downarrow + Y^{4-} \qquad \lg K = -1,97$$

h) Al^{3+} : Lấy 1 giọt ddpt, thêm 4 giọt NaOH 2*M*. Đun sôi, li tâm bỏ kết tủa. Lấy 1 giọt dung dịch (có chứa AlO_2^-), thêm 1 giọt aluminon, 2 giọt dung dịch đệm axetat. Đợi 5 phút. Nếu có Al^{3+} sẽ có dung dịch màu đỏ của phức Al–aluminon.

Phải so sánh với thí nghiệm đối chứng.

i) Cr^{3+} : Lấy 2 giọt ddpt, thêm 2 giọt $(NH_4)_2SO_4$ để tách Ba^{2+} dưới dạng $BaSO_4$. Đun cách thủy vài phút. Li tâm bỏ kết tủa. Lấy 2 giọt dung dịch, thêm 4 giọt NaOH 2*M* và 2 giọt H_2O_2. Đun sôi. Màu vàng xuất hiện chứng tỏ có Cr^{3+}.

k) Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} : – Lấy 1 giọt ddpt lên tấm sứ nhỏ giọt. Thêm 2 giọt thuốc thử $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Nếu có :

Kết tủa trắng : có Zn^{2+}, kết tủa xanh thẫm : có Co^{2+}, kết tủa xanh lá cây : có Cu^{2+}, kết tủa tím : có Cu^{2+} và Zn^{2+}, xanh thẫm hay đen : có $(Cu^{2+} + Zn^{2+})$ hoặc $(Cu^{2+} + Co^{2+})$ hoặc $(Cu^{2+} + Zn^{2+} + Co^{2+})$.

\+ Tìm Zn^{2+} : Lấy 1 giọt ddpt, thêm 1 giọt dung dịch $CuCl_2$ 10%, 2 giọt dung dịch thuốc thử sẽ có kết tủa, đen, xanh thẫm tùy theo nồng độ Zn^{2+}.

\+ Tìm Cu^{2+}, Co^{2+} : Lấy 1 giọt ddpt, thêm 1 giọt $ZnCl_2$ 10%, 2 giọt thuốc thử. Sẽ có kết tủa tím đến đen khi có Cu^{2+} và xanh lục khi có Co^{2+}.

– Nếu trong ddpt có quá nhiều Cu^{2+} thì phải khử trước bằng Al : Lấy 2 giọt ddpt, thêm ít bột Al. Đun sôi. Gạn lấy dung dịch, thêm 1 giọt dung dịch H_2O_2. Đun sôi. Tìm Zn^{2+} và Co^{2+} trong dung dịch này.

– Khi có Fe^{3+} thì phải che Fe^{3+} bằng NaF.

l) Fe^{3+}, Co^{2+} : Lấy 1 giọt ddpt (nếu có Cu^{2+} thì thêm 1 giọt HCl 2*M* và 1 – 2 giọt dung dịch nước H_2S, li tâm, tách bỏ kết tủa CuS. Đun sôi dung dịch thu được đến đuổi hết H_2S. Cũng có thể dùng thioure để tạo phức bền với Cu^{2+}. Nếu không tách Cu^{2+} thì ion này tạo phức màu nâu với SCN^- gây cản trở phản ứng). Thêm 2 giọt dung dịch NH_4SCN. Nếu có Fe^{3+} thì có màu đỏ máu của phức sắt (III) thioxianat.

Thêm từng giọt dung dịch NaF đến mất màu đỏ. Thêm 3 – 4 giọt axeton. Lắc mạnh, sẽ có màu xanh nếu có Co^{2+}.

m) Fe^{2+}, Ni^{2+} : Lấy 1 giọt ddpt, thêm 2 giọt đimetylglioxim, 2 giọt dung dịch đệm axetat, lắc đều, sẽ có kết tủa màu đỏ chứng tỏ có Ni^{2+} và Fe^{2+}. Thêm tiếp 1 giọt H_2O_2, đun sôi. Nếu chỉ có Fe^{2+} thì màu đỏ sẽ biến mất. Nếu có Ni^{2+} thì màu đỏ vẫn còn.

Có thể kiểm tra sự có mặt của Fe^{2+} bằng thuốc thử o–phenantrolin (cho màu đỏ với Fe^{2+}) hoặc với $K_3[Fe(CN)_6]$ (cho kết tủa xanh đậm).

n) Mn^{2+} : Lấy 1 giọt ddpt, thêm từng giọt dung dịch $AgNO_3$ đến khi kết tủa hết ion Cl^-. Thêm 1 tinh thể $(NH_4)_2S_2O_8$. Đun cách thủy sẽ có màu tím MnO_4^- khi có Mn.

Nếu có nhiều Mn thì phải pha loãng ddpt.

Nếu có nhiều Co^{2+} thì phải so sánh màu với dung dịch Co^{2+}.

Có thể thay $(NH_4)_2S_2O_8$ bằng PbO_2. Trong trường hợp này phải đun sôi hỗn hợp PbO_2 và HNO_3 và cho 1 giọt ddpt đã tách Cl^- bằng $AgNO_3$.

o) Hg^{2+} : Nhỏ 1 giọt ddpt đã được axit hóa bằng HCl lên 1 lá đồng đánh sạch. Để vài giây rồi rửa vệt ẩm với nước. Khi có Hg^{2+} sẽ được vệt sáng trắng trên lá đồng.

p) Cd^{2+} : Lấy 1 giọt ddpt, thêm 2 giọt dung dịch NH_3 đặc, nếu có Mn^{2+} thì thêm 1 giọt H_2O_2. Đun sôi. Thêm tiếp 1 giọt dung dịch NH_3 nữa. Li tâm, bỏ kết tủa. Thêm vào dung dịch 1 giọt KCN (nếu còn đục thì thêm tiếp KCN). Lấy 4 giọt dung dịch thu được, cho vào 2 giọt dung dịch Na_2S bão hòa. Nếu có

Cd^{2+} sẽ có kết tủa vàng. Nếu kết tủa có màu đen thì lặp lại thí nghiệm bằng cách thêm tiếp KCN.

Không được nhầm kết tủa vàng CdS với kết tủa trắng của ZnS.

q) Pb^{2+} : Lấy 1 giọt ddpt, thêm 4 giọt NaOH 2*M*. Đun sôi. Li tâm, bỏ kết tủa. Dung dịch phải không có màu. Nếu có màu thì phải đun sôi và li tâm lại. Lấy 1 giọt dung dịch thu được, thêm 1 giọt dung dịch KCN (để che các ion cản trở), 1 giọt dung dịch Na_2S, sẽ có kết tủa PbS màu đen.

r) Sn(IV) : Lấy 3 giọt ddpt, 1 giọt HCl 2*M*, 1 ít bột Fe. Đun sôi 1 phút. Li tâm.

Cho 1 giọt dung dịch iot – hồ tinh bột lên lỗ tấm sứ nhỏ giọt và nhỏ vào đấy 1 giọt dung dịch đã thu được. Nếu có Sn^{4+} thì dung dịch mất màu.

s) *Sb(V) :* Lấy 2 giọt ddpt, thêm 2 giọt rozamin B, vài giọt benzen. Lắc đều, sẽ có màu tím hoặc đỏ chứng tỏ có Sb(V).

Khi có Sb(III) phải oxi hóa bằng $KMnO_4$, sau đó khử $KMnO_4$ dư bằng hiđroxilamin.

§15.2. CHẤT PHÂN TÍCH LÀ DUNG DỊCH CÓ LẪN KẾT TỦA

Kết tủa được li tâm và thử hòa tan trong các dung môi sau :

1. Hòa tan trong H_2O khi đun nóng : có thể là halogenua chì.

2. Hòa tan trong HCl 2*M* và trong HCl đặc : các kết tủa muối bazơ ; các hiđroxit, các muối cacbonat, photphat của các kim loại. Đặc biệt, nếu dung dịch có phản ứng axit thì phải chú ý là có thể có kết tủa muối bazơ của Bi, Sb (SbOCl, BiOCl).

3. Hòa tan trong NaOH 2*M* : các muối của chì ($PbSO_4$, $PbCl_2$, v.v...).

4. Hòa tan trong dung dịch NH_3 2*M*, NH_3 đặc : các muối khó tan của bạc (AgCl, AgSCN, một phần AgBr, AgI).

5. Kết tủa không tan trong các axit, bazơ, kiềm : có thể có các sunfat kim loại kiềm thổ. Phải chuyển thành cacbonat và hòa tan trong axit thích hợp. Sau khi hòa tan được kết tủa người ta tiến hành phân tích như đối với dung dịch không có kết tủa.

§15.3. CHẤT PHÂN TÍCH LÀ CHẤT RẮN

Việc phân tích đầy đủ một chất rắn chưa biết, có thành phần phức tạp được trình bày trong nhiều sách giáo khoa và sách chuyên khảo. Ở đây chỉ giới thiệu trường hợp phân tích chất rắn là muối nguyên chất.

Để phân tích người ta thực hiện các bước sau :

1. Quan sát dạng bề ngoài của muối : màu sắc, dạng kết tinh, ngửi mùi. Trong nhiều trường hợp các dấu hiệu quan sát được giúp ta định hướng phân loại chất phân tích.

Chẳng hạn, nếu chất phân tích không màu thì chắc chắn đấy không thể là muối của các kim loại có màu (như Cu, Ni, Cr, Mn, Co, v.v...). Nếu chất có mùi amoniac thì có thể là muối của amoni như $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3. Nếu chất có mùi xốc của khí nitơ oxit thì có thể là muối nitrit hoặc nitrat nào đó, v.v...

2. Nếu có điều kiện thì tiến hành một số phép thử sơ bộ (thử màu lửa, thử màu ngọc). Chẳng hạn, nếu chất không cho màu khi đưa vào ngọn lửa đèn khí thì có thể đoán đấy không thể là muối của Na, K, Ca, Sr, Ba, Cu, Pb, Sb, As, B, v.v...

3. Hòa tan mẫu : Mới đầu hòa tan muối trong nước. Nếu chất tan được trong nước thì nó không thuộc loại các muối khó tan trong nước như các photphat, cacbonat, oxalat, sunfua, silicat (trừ các muối kim loại kiềm, amoni), các clorua nhóm III, các sunfat nhóm II và chì, v.v...

Sau khi hòa tan chất vào nước thì thử pH của dung dịch (xem trên).

Nếu chất không tan trong nước thì thử lần lượt hòa tan trong các dung môi như đã chỉ dẫn ở §15.2. Khi hòa tan chất cần để ý đến các khí có thể thoát ra.

Chẳng hạn, nếu chất hòa tan trong HCl có khí không màu, không mùi bay ra thì có thể nghĩ đến muối cacbonat v.v...

4. Phân tích : Có thể mới đầu phát hiện anion trước vì số anion ở đây không nhiều (thường chỉ có 1 anion). Trên cơ sở anion phát hiện được có thể loại trừ một số nhóm cation. Sau đó, mới đầu kiểm tra sự có mặt từng nhóm cation và cuối cùng phát hiện từng cation riêng lẻ.

Ví dụ 1 : Chất X là chất kết tinh màu xanh rất nhạt.

1. Đoán sơ bộ : X không thể là muối của các ion có màu mạnh như CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, MnO_4^{2-}, Cu^{2+}, Co^{2+}.

2. Hòa tan : X tan trong nước, như vậy không thể là các muối khó tan trong nước (cacbonat, photphat, sunfua ít tan, clorua nhóm III, sunfat nhóm II, chì sunfat v.v...).

3. Thử môi trường : Dung dịch có phản ứng axit. (Có thể là muối amoni, muối axit của các đa axit, axit tự do, muối của kim loại nặng).

4. Phân tích :

a) Tìm anion : – Axit hóa bằng HCl : không thấy có khí bay ra và không thấy có dấu hiệu gì đặc biệt (chứng tỏ không thể là muối cacbonat, sunfit, nitrit, sunfua, không chứa đồng thời các ion oxi hóa và khử có thể phản ứng trong môi trường axit). Cũng không có kết tủa, chứng tỏ không có cation nhóm III.

– Cho ddpt tác dụng với $BaCl_2$: có kết tủa trắng, không tan trong HNO_3 → có ion SO_4^{2-}.

– Cho ddpt tác dụng với $AgNO_3$: không có kết tủa → không có anion kết tủa được với Ag^+ (Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}).

b) Tìm Cation : – Tìm ion NH_4^+ : Lấy 1 giọt ddpt, 4 giọt NaOH. Đun nóng. Kiểm tra bằng giấy quỳ đỏ tẩm ướt và giấy Netle cho thấy có NH_3 bay ra. Vậy có ion NH_4^+.

– Tìm Fe^{3+} : 1 giọt ddpt + 1 giọt $K_4[Fe(CN)_6]$ không có phản ứng đặc trưng của Fe^{3+}.

– Tìm Fe^{2+} : 1 giọt ddpt + 1 giọt $K_3[Fe(CN)_6]$ có màu xanh đậm : có Fe^{2+}.

– Có ion SO_4^{2-} vậy không cần kiểm tra các cation nhóm II.

– 1 giọt ddpt + 1 giọt NaOH : có kết tủa xanh rêu sau hóa nâu. Thêm 1 giọt H_2O_2. Kết tủa hóa nâu nhanh. Li tâm được kết tủa nâu và được dung dịch nước trong không màu.

Tiếp tục nhỏ 1 giọt NaOH nữa : không thấy có kết tủa tiếp tục xuất hiện, cũng không thấy kết tủa tan (khối lượng kết tủa không thay đổi). Tách lấy kết tủa. Thêm 1 giọt NH_3 đặc : không thấy kết tủa tan.

Kết luận : – Chỉ có ion Fe^{2+}, không có các cation nhóm IV và nhóm V.

– Trong dung dịch có Fe^{2+}, NH_4^+, SO_4^{2-}

– Muối nguyên chất có thể là $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$.

Ví dụ 2 :

Muối X là tinh thể màu trắng, không mùi.

1. Đoán sơ bộ : X không phải là muối của các ion có màu.

2. Hòa tan : X tan trong nước.

3. Thử môi trường : Dung dịch có phản ứng axit yếu → có thể không có các anion là bazơ như CO_3^{2-}, S^{2-}, PO_4^{3-}, v.v... Có thể có các cation kim loại tạo phức hiđroxo. Cũng có thể là muối amoni, muối axit kim loại kiềm của các đa axit.

4. Tìm anion :

a) Phản ứng với $AgNO_3$ cho kết quả âm tính : không có anion tạo muối bạc ít tan.

b) Phản ứng với $Ba(NO_3)_2$ âm tính : không có các anion tạo hợp chất ít tan với Ba^{2+}.

c) Phản ứng với H_2SO_4 :

– Không có khí bay ra, không có mùi bay ra : không có anion bị axit phân hủy.

– Có kết tủa trắng : có thể có cation nhóm II hoặc Pb^{2+}.

d) Phản ứng với $FeSO_4$ + H_2SO_4 đặc : có vành màu nâu → có NO_3^-.

5. Tìm cation :

a) Tìm NH_4^+ : kết quả âm

b) Tìm Fe^{2+} , Fe^{3+} : kết quả âm

c) Tìm cation nhóm III :

1 giọt ddpt + 1 giọt HCl 2*M* : có kết tủa trắng. Li tâm lấy kết tủa, thêm 1 *ml* nước. Đun nóng. Kết tủa tan hết. Có ion Pb^{2+}.

Thêm 1 giọt KI, đun nóng, kết tủa tan, có tinh thể óng ánh vàng khi nguội : Có Pb^{2+}.

d) Tìm cation nhóm II :

1 giọt ddpt + 1 giọt H_2SO_4. Có kết tủa trắng. Li tâm lấy kết tủa. Thêm 2 giọt NaOH. Kết tủa tan hết :

Không có cation nhóm II.

đ) Tìm các cation nhóm IV – VI :

1 giọt ddpt + 1 giọt H_2SO_4. Li tâm, bỏ kết tủa.

Lấy dung dịch + từng giọt NaOH 2*M* : không có kết tủa xuất hiện → không có các cation từ nhóm IV – VI.

Kết luận : X là $Pb(NO_3)_2$.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Một chất X màu xanh lục nhạt, tan trong nước, có phản ứng axit yếu. Khi cho dung dịch nước của X phản ứng với NH_3 thì mới đầu có kết tủa, sau tan trong NH_3 dư cho dung dịch xanh đậm. Dung dịch của X không có phản ứng với đimetylglioxim.

Cho $BaCl_2$ vào dung dịch X được kết tủa trắng, không tan trong HNO_3. Cho biết X là muối gì ?

2. Một chất Y màu trắng, tan trong nước cho pH ∽ 10. Dung dịch Y không cho kết tủa với HCl, với H_2SO_4, với NaOH, với NH_3 ; cho kết tủa trắng với $BaCl_2$, kết tủa vàng với $AgNO_3$, các kết tủa này đều tan trong HNO_3. Dung dịch nước của Y phản ứng được với $(NH_4)_2MoO_4$ và HNO_3 cho kết tủa màu vàng (ngay cả khi có axit tatric). Y cho ngọn lửa màu tím.

Cho biết tên của hợp chất Y.

3. Z là chất rắn màu trắng, tan trong nước. Dung dịch nước của Z phản ứng được với HCl cho kết tủa trắng, tan trong NH_3 và khi axit hóa dung dịch tạo thành bằng HNO_3 thì lại có kết tủa trắng xuất hiện.

Dung dịch Z axit hóa bằng H_2SO_4 đặc tác dụng được với Cu cho khí màu nâu bay ra và có kết tủa đen tách ra.

Cho biết Z là chất gì ?

4. Một hợp chất A có thể là Na_2HPO_4. Làm thế nào để kiểm tra A.

5. Làm thế nào để kiểm tra một chất rắn có thể là :

a) $NiSO_4$, b) $CrCl_3$, c) $Co(NO_3)_2$,

d) $Cd(CH_3COO)_2$, đ) $Al_2(SO_4)_3$.

6. Hòa tan hỗn hợp gồm các muối NH_4Cl, $AgNO_3$, $BaCl_2$, $Cu(NO_3)_2$ trong nước (các muối có cùng số mol như nhau)

Trình bày phương pháp phân tích hỗn hợp.

7. Hòa tan hỗn hợp cùng số mol của $BaCl_2$, K_2SO_4, $AlCl_3$, $Pb(NO_3)_2$ trong nước. Tìm cách phân tích hỗn hợp.

8. Hòa tan hỗn hợp cùng số mol của $Cd(CH_3COO)_2$, $MnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ trong nước. Tìm cách phân tích hỗn hợp.

9. Dung dịch gồm có $CuCl_2$, $MgCl_2$, $Fe(NO_3)_3$ và $CdCl_2$. Tìm cách phân tích hỗn hợp.

10. Thêm NaOH dư vào hỗn hợp $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$. Tìm cách phân tích hỗn hợp.

11. Trình bày phương pháp nhận biết các chất từ các hỗn hợp sau :

a) $Fe + Fe_2O_3$, b) $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, c) $FeS + CoS$,

d) $CuO + MnO_2$, e) $ZnO + Al_2O_3 + ZnS$.

12. Trình bày phương pháp nhận biết các kim loại từ các hợp kim sau đây :

a) *Al*, Mg, Cu b) *Fe*, Mn, Cr c) *Zn*, Sn, Al

d) *Cu*, Zn, Mn e) *Cu*, Ni, Zn.

(kim loại đứng đầu mỗi dãy là kim loại có thành phần nhiều nhất trong hợp kim).

13. Một dung dịch gồm Fe^{3+} 0,01 *M*, SCN^- 0,01*M*. Người ta thêm NaF vào dung dịch sao cho nồng độ ion $[F^-] = 1M$. Có hiện tượng gì xảy ra ?

Nếu thêm tiếp HCl vào hỗn hợp sao cho $[H^+] = 1M$ thì có gì xảy ra ? Giải thích hiện tượng trên cơ sở các tính toán về cân bằng. Thử kiểm tra lại bằng thực nghiệm.

14. Một dung dịch gồm có Fe^{3+} 0,01*M*, SCN^- 0,01*M*. Thêm dung dịch Na_2HPO_4 vào hỗn hợp sao cho $C_{Na_2HPO_4} = 0,1M$. Có hiện tượng gì xảy ra ?

Thêm tiếp HCl sao cho $[H^+] = 1M$. Có hiện tượng gì xảy ra ? Giải thích (có tính toán cân bằng). Thử kiểm tra bằng thực nghiệm.

15. Một dung dịch gồm có Fe^{3+} 0,01*M*, SCN^- 0,01*M*, F^- 0,1*M*. Nếu thêm dung dịch Al^{3+} vào cho tới nồng độ $[Al^{3+}] = 1M$ thì có hiện tượng gì xảy ra ? Giải thích. Thử kiểm tra bằng

16. Một dung dịch có Fe^{3+} 0,01*M*, Co^{2+} 0,01*M*, SCN^- 0,1*M*. Thêm NaF sao cho nồng độ $[F^-]$ = 1 *M*. Có hiện tượng gì xảy ra ? Giải thích. Kiểm tra lại bằng thực nghiệm.

17. Viết phương trình phản ứng để giải thích các quy trình phân tích kiểm tra các cation đã trình bày trong §15.1, III.

HƯỚNG DẪN TRẢ LỜI CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

CHƯƠNG 3

Câu 5

a) + NH_4^+ : dùng thuốc thử Netle,

+ K^+ : – phản ứng màu lửa,

– cho NaOH dư, đun đuổi hết NH_3, sau đó phát hiện ion K^+ bằng $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

b) + K^+ : dùng $Na_3[Co(NO_2)_6]$,

+ Na^+ : dùng phản ứng màu lửa.

c) + NH_4^+ : dùng thuốc thử Netle,

+ Na^+ : dùng phản ứng màu lửa

d) + NH_4^+ : dùng thuốc thử Netle

+ Na^+ : dùng phản ứng màu lửa

+ K^+ : dùng $Na_3[Co(NO_2)_6]$ sau khi đã đuổi NH_4^+ (cho NaOH dư).

Câu 6

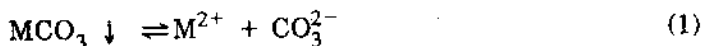
Dùng giấy quỳ phân biệt hai nhóm a) + b) và c) + d). Dùng phản ứng màu lửa phân biệt từng chất trong mỗi nhóm.

CHƯƠNG 4

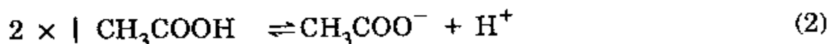
Câu 1

- $S_{BaSO_4} < S_{SrSO_4} < S_{CaSO_4}$
- $S_{SrCO_3} < S_{BaCO_3} \approx S_{CaCO_3}$
- $S_{CaC_2O_4} < S_{SrC_2O_4} < S_{BaC_2O_4}$
- $S_{BaCrO_4} < S_{SrCrO_4} \ll S_{CaCrO_4}$

Câu 3



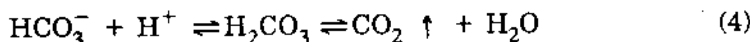
$$MCO_3\downarrow \rightleftharpoons M^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (1)$$



$$2 \times |\ CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad (2)$$

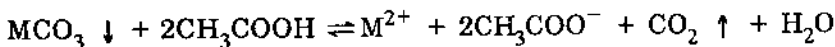


$$H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- \qquad (3)$$

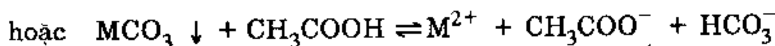


$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2\uparrow + H_2O \qquad (4)$$

Tổ hợp (1) – (4) :

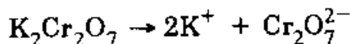


$$MCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons M^{2+} + 2CH_3COO^- + CO_2\uparrow + H_2O$$

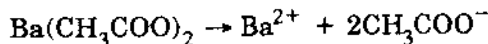


hoặc $MCO_3\downarrow + CH_3COOH \rightleftharpoons M^{2+} + CH_3COO^- + HCO_3^-$

Câu 4



$$K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$$



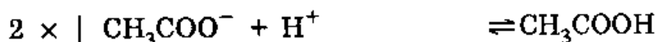
$$Ba(CH_3COO)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2CH_3COO^-$$



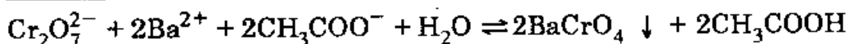
$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$



$$2 \times |\ Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons BaCrO_4\downarrow$$



$$2 \times |\ CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$$



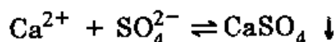
$$Cr_2O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO_4\downarrow + 2CH_3COOH$$

Câu 5

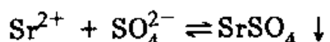
Vì CH_3COOH yếu hơn axit oxalic.

Câu 6

– Tạo kết tủa các sunfat :

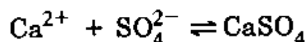


$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CaSO_4 \downarrow$$



$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons SrSO_4 \downarrow$$

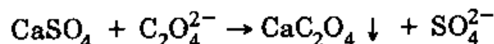
– $CaSO_4$ tan một phần, do tạo phức :



$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CaSO_4$$

dư (tan)

– Tạo $\downarrow$ CaC_2O_4 :



$$CaSO_4 + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4 \downarrow + SO_4^{2-}$$

(trắng)

Câu 7

a) $\downarrow$ $SrSO_4$ (đục)

b) không có $\downarrow$ (không đục).

Câu 8

a) – $DD_o + NaCH_3COO + K_2Cr_2O_7 \rightarrow \downarrow 1$ (*$BaCrO_4$* vàng) + + DD_1 (Ca^{2+})

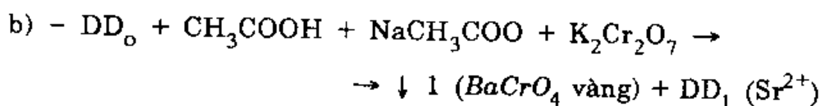
– $DD_1 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow \downarrow$ *CaC_2O_4* trắng.

hoặc :

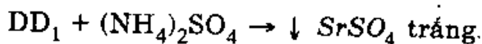
– DD_o + dd bão hòa $CaSO_4 \rightarrow \downarrow$ *$BaSO_4$* trắng

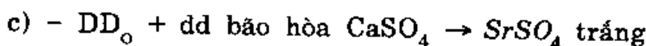
– $DD_o + (NH_4)_2SO_4$ dư $\rightarrow \downarrow 1$ ($BaSO_4$, $CaSO_4$) + DD_1 ($CaSO_4$)

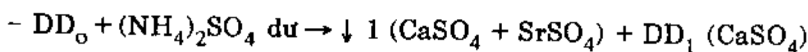
$DD_1 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow \downarrow$ *CaC_2O_4* trắng.

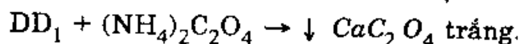

b) – $DD_o + CH_3COOH + NaCH_3COO + K_2Cr_2O_7 \rightarrow$

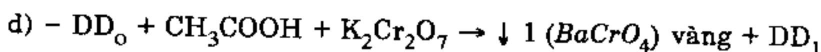
$\rightarrow \downarrow 1$ ($BaCrO_4$ vàng) + DD_1 (Sr^{2+})

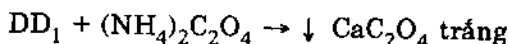

$DD_1 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow \downarrow SrSO_4$ trắng.

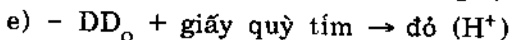

c) – DD_o + dd bão hòa $CaSO_4 \rightarrow SrSO_4$ trắng

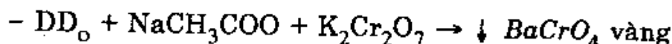

– $DD_o + (NH_4)_2SO_4$ dư $\rightarrow \downarrow 1$ ($CaSO_4 + SrSO_4$) + DD_1 ($CaSO_4$)

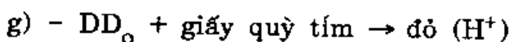

$DD_1 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow \downarrow CaC_2O_4$ trắng.

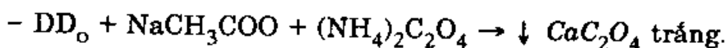

d) – $DD_o + CH_3COOH + K_2Cr_2O_7 \rightarrow \downarrow 1$ ($BaCrO_4$) vàng + DD_1


$DD_1 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow \downarrow CaC_2O_4$ trắng

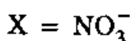

e) – DD_o + giấy quỳ tím $\rightarrow$ đỏ (H^+)


– $DD_o + NaCH_3COO + K_2Cr_2O_7 \rightarrow \downarrow BaCrO_4$ vàng

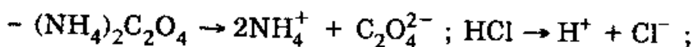

g) – DD_o + giấy quỳ tím $\rightarrow$ đỏ (H^+)

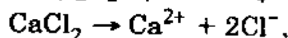

– $DD_o + NaCH_3COO + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow \downarrow CaC_2O_4$ trắng.

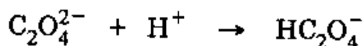
Câu 9


$$X = NO_3^-$$

Câu 10

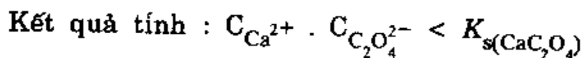

– $(NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow 2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}$; $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$;


$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$,


$$C_2O_4^{2-} \quad + \quad H^+ \quad \rightarrow \quad HC_2O_4^-$$

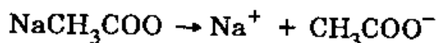
$$0,005 \qquad 1$$

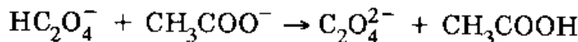
$$- \qquad (1-0,005) \qquad 0,005$$


Kết quả tính : $C_{Ca^{2+}} \, . \, C_{C_2O_4^{2-}} < K_{s(CaC_2O_4)}$

$\rightarrow$ *không có kết tủa CaC_2O_4.*

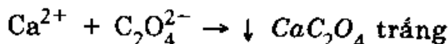
– Thêm $NaCH_3COO$: có kết tủa trắng xuất hiện


$$NaCH_3COO \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$$



$$HC_2O_4^- + CH_3COO^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + CH_3COOH$$

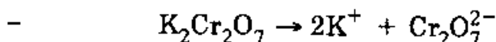
dư



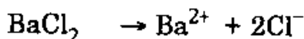
$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow \downarrow CaC_2O_4 \text{ trắng}$$

(không tan trong CH_3COOH)

Câu 11



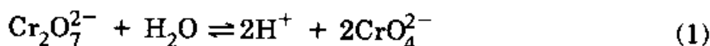
– $$K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$$



$$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$$



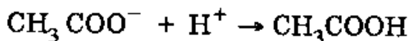
$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$



$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2CrO_4^{2-} \quad (1)$$

Khi có dư H^+, cân bằng (1) chuyển dịch sang trái → không có ↓ $BaCrO_4$, dung dịch có màu hồng da cam ($Cr_2O_7^{2-}$).

– Khi thêm $NaCH_3COO$ dư thì :



$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

Cân bằng (1) chuyển dịch sang phải



và $$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow \downarrow BaCrO_4 \text{ vàng}$$

CHƯƠNG 5

Câu 1

– ↓ nâu (Ag_2O) tan nhanh trong thuốc thử dư (tạo $Ag(NH_3)_2^+$)

– Thêm HCl : ↓ trắng (AgCl)

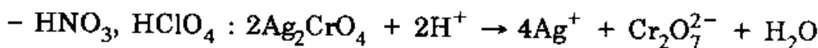
– Thêm HNO_3 : không có kết tủa.

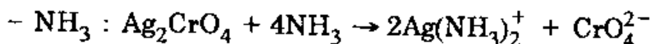
Câu 3

– ↓ Ag_2O

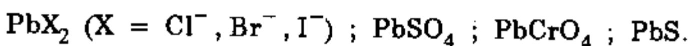
– hòa tan ↓ bằng HNO_3 , $HClO_4$, CH_3COOH, (H_2SO_4), NH_3.

Câu 4

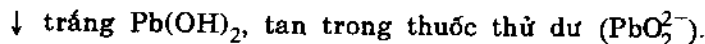

– HNO_3, $HClO_4$: $2Ag_2CrO_4 + 2H^+ \rightarrow 4Ag^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$


– NH_3 : $Ag_2CrO_4 + 4NH_3 \rightarrow 2Ag(NH_3)_2^+ + CrO_4^{2-}$

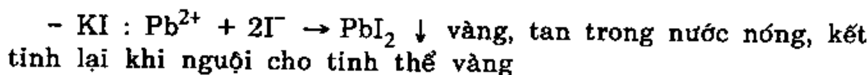
Câu 5

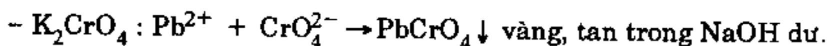

PbX_2 ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) ; $PbSO_4$; $PbCrO_4$; PbS.

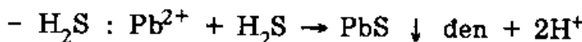
Câu 6

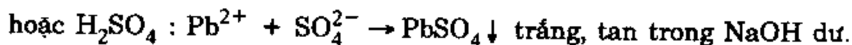

↓ trắng $Pb(OH)_2$, tan trong thuốc thử dư (PbO_2^{2-}).

Câu 7

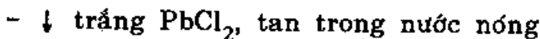

– KI : $Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2 \downarrow$ vàng, tan trong nước nóng, kết tinh lại khi nguội cho tinh thể vàng

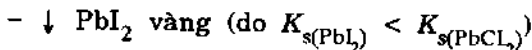

– K_2CrO_4 : $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 \downarrow$ vàng, tan trong NaOH dư.


– H_2S : $Pb^{2+} + H_2S \rightarrow PbS \downarrow$ đen $+ 2H^+$

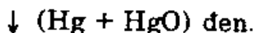

hoặc H_2SO_4 : $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$ trắng, tan trong NaOH dư.

Câu 8


– ↓ trắng $PbCl_2$, tan trong nước nóng


– ↓ PbI_2 vàng (do $K_{s(PbI_2)} < K_{s(PbCl_2)}$)

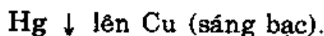
Câu 9


↓ (Hg + HgO) đen.

Câu 10


↓ $[Hg_2ONH_2]NO_3$ + Hg (đen).

Câu 11


Hg ↓ lên Cu (sáng bạc).

Câu 12

Hg ↓ (đen).

Câu 13

Phân tích theo sơ đồ phân tích nhóm III.

Câu 14

- DD_o + HCl dư → ↓ AgCl trắng, hoặc ;
- DD_o + KI → ↓ AgI vàng
- DD_o + H_2S → ↓ Ag_2S đen.

Câu 15

- ↓ 0 ($BaSO_4$ + $PbSO_4$) + NaOH dư → ↓ 1 ($BaSO_4$) + DD_1 (PbO_2^{2-})
- DD_1 + H_2S → ↓ *PbS* đen.

Câu 16

- ↓ vàng $PbCrO_4$ (xuất hiện trước) + $BaCrO_4$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Pb^{2+} + H_2O + 2CH_3COO^- \rightarrow 2PbCrO_4\downarrow + 2CH_3COOH$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + H_2O + 2CH_3COO^- \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2CH_3COOH$$

- ↓ tan một phần ($PbCrO_4 \rightarrow PbO_2^{2-}$).

Câu 17

Cách 1. Làm kết tủa Ag^+, Pb^{2+} bằng HCl. Tìm chúng trong ↓ và tìm Ba^{2+} trong dung dịch.

Ngoài ra có thể dùng các cách sau :

Cách 2

+ DD_o + $NaCH_3COO$ + $K_2Cr_2O_7$ → ↓ 1 ($BaCrO_4$ + $PbCrO_4$ + Ag_2CrO_4)

- ↓ 1 + NaOH dư → ↓ 2 + DD_2 (PbO_2^{2-})
- DD_2 + từng giọt HNO_3 → ↓ *$PbCrO_4$* vàng

– $\downarrow 2$ + HCl dư → $\downarrow 3$ (AgCl) trắng + DD_3 (Ba^{2+} + $Cr_2O_7^{2-}$)

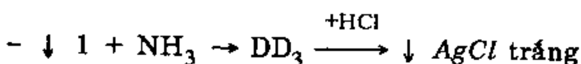
– DD_3 + $NaCH_3COO$ → ↓ *$BaCrO_4$* vàng.

Cách 3

+ DD_o + NaOH dư → ↓ 1 (Ag_2O) + DD_1 (PbO_2^{2-} + Ba^{2+})

– DD_1 + HCl dư → ↓ *$PbCl_2$* trắng + DD_2 (Ba^{2+}, Pb^{2+})

– DD_2 + $NaCH_3COO$ + $K_2Cr_2O_7$ → ↓ *$BaCrO_4$* vàng, không tan trong NaOH.



– ↓ 1 + NH_3 → DD_3 $\xrightarrow{+HCl}$ ↓ *AgCl* trắng

Câu 18

+ NH_3 : – $Pb(CH_3COO)_2$ → ↓ $Pb(OH)_2$ trắng

– $AgNO_3$ → ↓ Ag_2O nâu $\xrightarrow{+NH_3\ dư}$ $Ag(NH_3)_2^+$ tan

– $Ba(NO_3)_2$ → không có ↓

+ NaOH : – $Pb(CH_3COO)_2$ → ↓$Pb(OH)_2$ trắng $\xrightarrow{+NaOH\ dư}$ PbO_2^{2-} tan

– $AgNO_3$ → ↓ Ag_2O nâu

– $Ba(NO_3)_2$ không có ↓

+ HCl : – $Pb(CH_3COO)_2$ → ↓ $PbCl_2$ trắng, tan khi đun nóng

– $AgNO_3$ → ↓ AgCl trắng, không tan khi đun nóng

– $Ba(NO_3)_2$ → không có ↓

Câu 19

DDA + K_2CrO_4 → ↓ 1 (vàng + nâu gạch) ($PbCrO_4$ + $BaCrO_4$ + Ag_2CrO_4)

– ↓ 1 + NaOH dư → ↓ 2 ($BaCrO_4$ + Ag_2CrO_4) + DD_1 (PbO_2^{2-})
(CrO_4^{2-})

- DD_1 + từng giọt HNO_3 → mới đầu có ↓ vàng $PbCrO_4$, sau đó ↓ tan :

- ↓2 + HNO_3 dư : ↓ tan → DD_2 ($Cr_2O_7^{2-}$ hồng da cam + Ba^{2+} + Ag^+).

Câu 20

+ DDB + Na_2SO_4 → ↓1 ($CaSO_4$ + $PbSO_4$) màu trắng.

- ↓1 + NaOH dư → ↓ 2 ($CaSO_4$) + DD_2 (PbO_2^{2-})

+ ↓ 2 + Na_2CO_3 $\xrightarrow{t^o}$ ↓ 3 ($CaCO_3$)

↓3 + CH_3COOH → Ca^{2+} + CH_3COO^- $\xrightarrow{+(NH_4)_2C_2O_4}$ ↓ CaC_2O_4 trắng

DD_2 + H_2S → ↓ PbS đen.

CHƯƠNG 6

Câu 2

a) Kết tủa trắng $\left(Zn(OH)_2\right)$ tan nhanh trong thuốc thử dư (tạo ZnO_2^{2-}).

b) Kết tủa trắng $\left(Zn(OH)_2\right)$ tan nhanh trong thuốc thử dư (tạo ion phức $Zn(NH_3)_4^{2+}$).

c) Có mùi khai của NH_3 bay ra ; dung dịch không màu (tạo ion phức $Zn(NH_3)_4^{2+}$).

Câu 3

a) Kết tủa trắng keo $\left(Al(OH)_3\right)$, tan trong thuốc thử dư (tạo AlO_2^-).

b) Kết tủa trắng keo ($Al(OH)_3$).

c) Có mùi khai của NH_3 bay ra, có kết tủa trắng, bông ($Al(OH)_3$).

d) Kết tủa tan.

Câu 4

a) Kết tủa lục xám ($Cr(OH)_3$), tan nhanh trong thuốc dư (tạo ion CrO_2^- xanh lục)

b) Kết tủa lục xám ($Cr(OH)_3$)

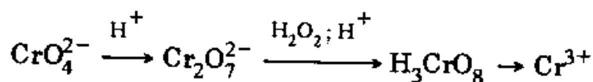
c) Có mùi khai của NH_3 bay ra, có kết tủa lục xám ($Cr(OH)_3$)

d) Kết tủa tan.

Câu 5

a) Kết tủa lục xám của $Cr(OH)_3$, tan nhanh trong thuốc thử dư tạo ion CrO_2^- xanh lục, dung dịch chuyển sang màu vàng (CrO_4^{2-}).

b) Dung dịch màu xanh tím không bền (H_3CrO_8) chuyển nhanh thành dung dịch xanh ve (Cr^{3+})



$$CrO_4^{2-} \xrightarrow{H^+} Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{H_2O_2;\,H^+} H_3CrO_8 \rightarrow Cr^{3+}$$

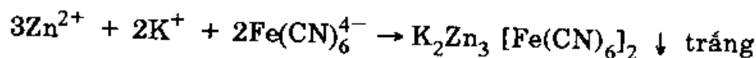
Câu 6

a) H_2S : $Zn^{2+} + H_2S \rightleftharpoons ZnS\downarrow$ trắng $+ 2H^+$

b) Cu^{2+} và $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$

$Cu^{2+} + Zn^{2+} + 2Hg(SCN)_4^{2-} \rightarrow CuZn[Hg(SCN)_4]_2\downarrow$ tím, đen hoặc xanh đậm.

c) $K_4[Fe(CN)_6]$



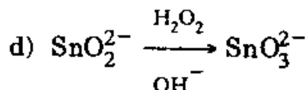
$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$ trắng

Câu 7

a) Kết tủa trắng ($Sn(OH)_2$), tan nhanh trong thuốc thử dư (tạo SnO_2^{2-})

b) Kết tủa trắng ($Sn(OH)_2$)

c) Kết tủa tan (tạo Sn^{2+} hoặc $SnCl_4^{2-}$)



d) $SnO_2^{2-} \xrightarrow[OH^-]{H_2O_2} SnO_3^{2-}$

Câu 8

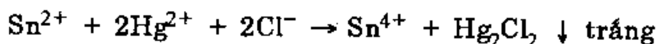
a) Kết tủa trắng keo ($Sn(OH)_4$), tan nhanh trong thuốc thử dư (tạo SnO_3^{2-})

b) Kết tủa trắng keo ($Sn(OH)_4$)

c) Kết tủa tan ($SnCl_6^{2-}$)

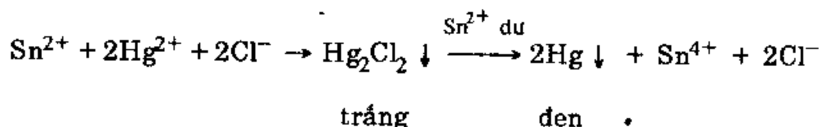
d) Kết tủa không tan vì chuyển sang dạng β–H_2SnO_3 khó tan.

Câu 9



$$Sn^{2+} + 2Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Sn^{4+} + Hg_2Cl_2 \downarrow \text{ trắng}$$

Câu 10



$$Sn^{2+} + 2Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow \underset{\text{trắng}}{Hg_2Cl_2 \downarrow} \xrightarrow{Sn^{2+} \text{ dư}} \underset{\text{đen}}{2Hg \downarrow} + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

Câu 11

a) Dung dịch có môi trường axit mạnh (tránh sự thủy phân của Sn^{2+} ; Sn^{4+})

$E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,138V > E^o_{2H^+/H_2} = 0,000V >$

$> E^o_{Sn^{2+}/Sn} = -0,14V > E^o_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$

→ Trước tiên Fe khử $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$

Tiếp theo Fe dư khử $H^+ \rightarrow H_2$

Do đó : Fe không khử $Sn^{2+} \rightarrow Sn$.

b) Vì $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}(0,77V) > E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} > E^o_{Fe^{2+}/Fe}$

Câu 12

a) Hỗn hợp Al^{3+} ; Zn^{2+} ; Sn^{2+} (DD_o)

Cách 1 :

+ DD_o + $HgCl_2$ hoặc dung dịch I_2 – hồ tinh bột *nhận ra* Sn^{2+}

+ DD_o + NH_3 dư → DD_1 + ↓ 1

– DD_1 $(Zn(NH_3)_4^{2+})$ + H_2S → *ZnS*↓ trắng ; ↓ 1 + HCl → DD_2

– DD_2 + H_2S → *SnS* ↓ (nâu sôcôla) + DD_3

– DD_3 (đun đuổi H_2S) + NH_3 dư → ↓ trắng keo $(Al(OH)_3)$

Cách 2 :

+ DD_o + H_2S → DD_1 (Al^{3+}) + ↓ 1 (SnS, ZnS)

– DD_1 (Al^{3+}) + NH_3 dư → $Al(OH)_3$ ↓ trắng keo

– ↓ 1 + $(NH_4)_2S_2$ → DD_2 (SnS_3^{2-}) + ↓ 2 (ZnS)

– DD_2 + HCl → SnS_2 ↓ vàng, ↓ 2 + HCl → DD_3

– DD_3 + H_2O (pha loãng) + H_2S → *ZnS* ↓ trắng

b) Hỗn hợp Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Sn^{4+} (DD_o)

Cách 1 :

+ DD_o + NaOH dư + H_2O_2 → DD_1 $(AlO_2^-, SnO_3^{2-}; CrO_4^{2-})$

– DD_1 + $BaCl_2$ → *$BaCrO_4$ ↓ vàng* + DD_2

– DD_2 + HCl + H_2S → *SnS_2 ↓ vàng* + DD_3

– DD_3 + NH_3 dư → *$Al(OH)_3$* ↓ trắng keo.

Cách 2 :

– DD_o + H_2S → ↓ vàng (*SnS_2*) + DD_1

– DD_1 đun đuổi hết H_2S, + NaOH dư + H_2O_2 → DD_2 vàng (*CrO_4^{2-}*) + *AlO_2^-*

– DD_2 + NH_4Cl $\xrightarrow{t^o}$ ↓ trắng bông (*$Al(OH)_3$*)

c) Hỗn hợp Cr^{3+} ; Sn^{2+} ; Zn^{2+} (DD_o)

Cách 1 :

– DD_o + NH_3 dư → DD_1 + ↓ 1 ($Cr(OH)_3$ + $Sn(OH)_2$)

– DD_1 ($Zn(NH_3)_4^{2+}$) + H_2S → *ZnS* ↓ trắng, ↓ 1 + HCl → DD_2

– DD_2 + H_2S → *SnS* ↓ nâu (sôcôla)

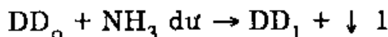
– DD_2 + NaOH dư + H_2O_2 → CrO_4^{2-} (dung dịch màu vàng)

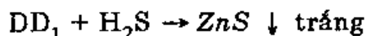
Cách 2 :

– Nhận biết Cr^{3+}

DD_o + NaOH dư + H_2O_2 → dung dịch màu vàng : CrO_4^{2-}

– Nhận biết Zn^{2+}


DD_o + NH_3 dư → DD_1 + ↓ 1


DD_1 + H_2S → *ZnS* ↓ trắng

– Nhận biết Sn^{2+}

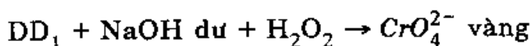
DD_o + HCl + $HgCl_2$ → *Hg_2Cl_2* ↓ trắng hoặc hỗn hợp (Hg_2Cl_2 + Hg) ↓ xám.

d) Hỗn hợp Ba^{2+} ; Cr^{3+} ; Sn^{2+} (DD_o)

– Ba^{2+} :

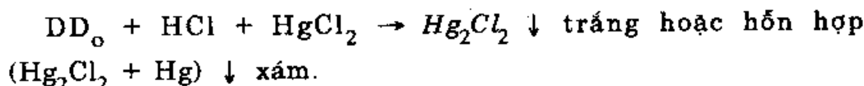

DD_o + H_2SO_4 → *$BaSO_4$* ↓ trắng + DD_1

– Cr^{3+}



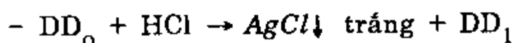
$$DD_1 + NaOH \text{ dư} + H_2O_2 \rightarrow CrO_4^{2-} \text{ vàng}$$

– Sn^{2+}

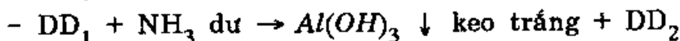


$DD_o + HCl + HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow$ trắng hoặc hỗn hợp ($Hg_2Cl_2 + Hg$) $\downarrow$ xám.

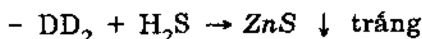
g) Hỗn hợp Ag^+ ; Al^{3+} ; Zn^{2+} (DD_o)



– $DD_o + HCl \rightarrow AgCl\downarrow$ trắng $+ DD_1$

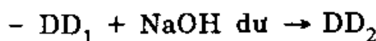


– $DD_1 + NH_3$ dư $\rightarrow Al(OH)_3 \downarrow$ keo trắng $+ DD_2$

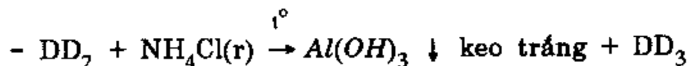


– $DD_2 + H_2S \rightarrow ZnS \downarrow$ trắng

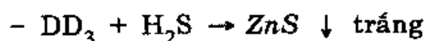
hoặc



– $DD_1 + NaOH$ dư $\rightarrow DD_2$



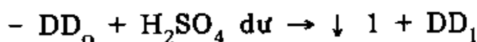
– $DD_2 + NH_4Cl(r) \xrightarrow{t^o} Al(OH)_3 \downarrow$ keo trắng $+ DD_3$



– $DD_3 + H_2S \rightarrow ZnS \downarrow$ trắng

e) Hỗn hợp : Pb^{2+} ; Cr^{3+} ; Zn^{2+} (DD_o)

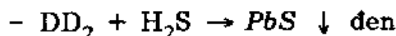
Cách 1 :



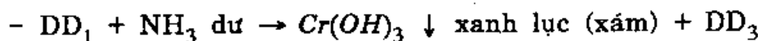
– $DD_o + H_2SO_4$ dư $\rightarrow \downarrow 1 + DD_1$



– $\downarrow 1 + NaOH$ dư $\rightarrow DD_2$



– $DD_2 + H_2S \rightarrow PbS \downarrow$ đen

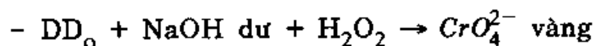


– $DD_1 + NH_3$ dư $\rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow$ xanh lục (xám) $+ DD_3$

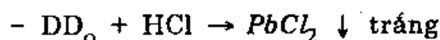


– $DD_3 + H_2S \rightarrow ZnS \downarrow$ trắng.

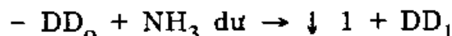
Cách 2 :



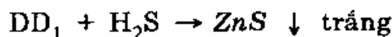
– $DD_o + NaOH$ dư $+ H_2O_2 \rightarrow CrO_4^{2-}$ vàng



– $DD_o + HCl \rightarrow PbCl_2 \downarrow$ trắng



– $DD_o + NH_3$ dư $\rightarrow \downarrow 1 + DD_1$



$DD_1 + H_2S \rightarrow ZnS \downarrow$ trắng

Câu 13 :

a) + Dùng NH_3 dư

– $AlCl_3$: có $Al(OH)_3$ ↓ trắng keo, không tan trong thuốc thử dư.

– $ZnCl_2$: có $Zn(OH)_2$ ↓ trắng, tan nhanh trong thuốc thử dư (tạo $Zn(NH_3)_4^{2+}$).

+ Dùng nước H_2S

– $AlCl_3$: không có hiện tượng gì

– $ZnCl_2$: có ZnS ↓ trắng.

b) + Dùng H_2S

– $Al(NO_3)_3$: không có hiện tượng gì

– $Pb(NO_3)_2$: có PbS ↓ đen.

+ Dùng HCl (hoặc KI, KBr)

– $Al(NO_3)_3$: không có hiện tượng gì

– $Pb(NO_3)_2$: có $PbCl_2$ ↓ trắng (↓ PbI_2 vàng ; ↓ $PbBr_2$ vàng nhạt).

+ Dùng Na_2S

– $Al(NO_3)_3$: có $Al(OH)_3$ ↓ trắng

– $Pb(NO_3)_2$: có PbS ↓ đen.

c) + Dùng $HgCl_2$

– $SnCl_2$: có Hg_2Cl_2 ↓ trắng hoặc Hg ↓ đen

– $AlCl_3$: không có hiện tượng gì.

+ Dùng dung dịch I_2 – hồ tinh bột

– $SnCl_2$: mất màu xanh của thuốc thử

– $AlCl_3$: thuốc thử không đổi màu.

+ Dùng nước H_2S, Na_2S.

Câu 14

Dùng NaOH dư

– $AgNO_3$: có Ag_2O ↓ nâu

– NH_4NO_3 : khi đun nóng có NH_3 ↑ mùi khai

– $BaCl_2$: không có hiện tượng gì

– $ZnCl_2$: có ↓ $Zn(OH)_2$ trắng, tan trong thuốc thử dư (ZnO_2^{2-}) ; thêm tiếp NH_4NO_3, đun nóng → NH_3 ↑, dung dịch không màu và không có ↓ xuất hiện.

– $AlCl_3$: có ↓ $Al(OH)_3$ trắng keo, tan trong thuốc thử dư (AlO_2^-) ; thêm tiếp NH_4NO_3, đun nóng → NH_3 ↑, có $Al(OH)_3$↓ trắng bông.

Câu 15

a) Giấy quỳ chuyển sang màu đỏ (vì môi trường axit mạnh để tránh sự thủy phân của Sb^{3+})

b) Kết tủa trắng SbOCl

c) Kết tủa tan, tạo $SbCl_6^{3-}$.

Câu 16

a) $Sb_2S_3 \downarrow + 3S^{2-} \rightarrow 2SbS_3^{3-}$

b) $Sb_2S_3 \downarrow + 3S_2^{2-} \rightarrow 2SbS_4^{3-} + S$.

CHƯƠNG 7

Câu 4

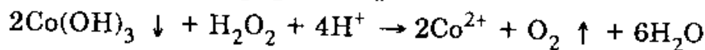
a) $DD_o + NaOH \rightarrow$ muối bazơ ↓ xanh $\xrightarrow{OH^-\ dư}$ $Co(OH)_2$ ↓ hồng $\xrightarrow{+H_2O_2}$ $Co(OH)_3$ ↓ nâu

$$2Co(OH)_2 \downarrow + H_2O_2 \rightarrow 2Co(OH)_3 \downarrow$$

b) – Dùng HCl đặc

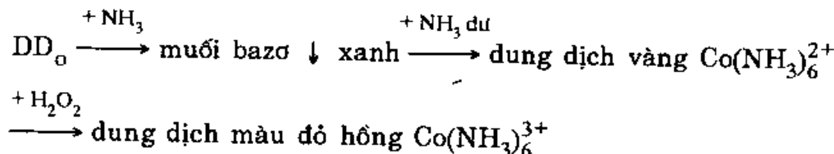
$$2Co(OH)_3 \downarrow + 6H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Co^{2+} + Cl_2 \uparrow + 6H_2O$$

– Dùng hỗn hợp (H_2O_2, HNO_3)



$$2Co(OH)_3 \downarrow + H_2O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Co^{2+} + O_2 \uparrow + 6H_2O$$

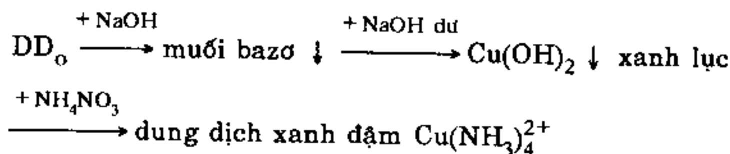
Câu 5



$$DD_o \xrightarrow{+NH_3} \text{muối bazơ} \downarrow \text{ xanh} \xrightarrow{+NH_3\text{ dư}} \text{dung dịch vàng } Co(NH_3)_6^{2+}$$

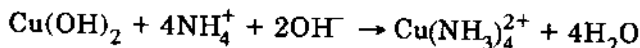
$$\xrightarrow{+H_2O_2} \text{dung dịch màu đỏ hồng } Co(NH_3)_6^{3+}$$

Câu 8



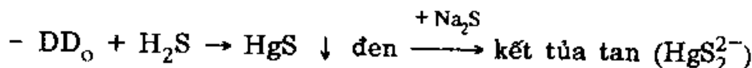
$$DD_o \xrightarrow{+NaOH} \text{muối bazơ} \downarrow \xrightarrow{+NaOH\text{ dư}} Cu(OH)_2 \downarrow \text{ xanh lục}$$

$$\xrightarrow{+NH_4NO_3} \text{dung dịch xanh đậm } Cu(NH_3)_4^{2+}$$



$$Cu(OH)_2 + 4NH_4^+ + 2OH^- \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H_2O$$

Câu 9



– $DD_o + H_2S \rightarrow HgS \downarrow$ đen $\xrightarrow{+Na_2S}$ kết tủa tan (HgS_2^{2-})

– Thêm HCl : kết tủa xuất hiện trở lại



$$HgS_2^{2-} + 2H^+ \rightarrow HgS \downarrow \text{ đen} + H_2S \uparrow$$

Câu 12

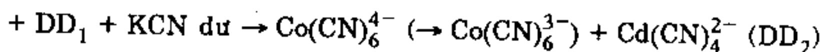
+ $Hg_2Cl_2 \downarrow$ trắng, thêm tiếp Sn^{2+} (dư) thì ↓ chuyển dần sang màu xám rồi đen.

+ ↓ trắng xuất hiện rồi hóa đen ngay.

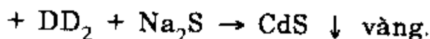
Câu 13



+ (DD_o + NH_3 dư) → $Co(NH_3)_6^{2+}$; $Cd(NH_3)_4^{2+}$ (DD_1)



+ DD_1 + KCN dư → $Co(CN)_6^{4-}$ (→ $Co(CN)_6^{3-}$) + $Cd(CN)_4^{2-}$ (DD_2)

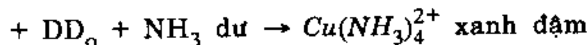


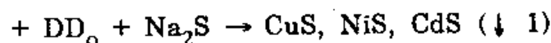
+ DD_2 + Na_2S → CdS ↓ vàng.

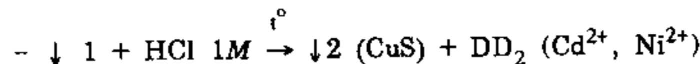
Câu 14

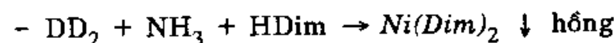
a) Hỗn hợp Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Ni^{2+} (DD_o)

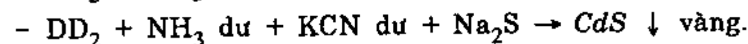
Cách 1 :


+ DD_o + NH_3 dư $\rightarrow$ $Cu(NH_3)_4^{2+}$ xanh đậm

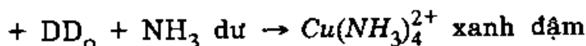

+ DD_o + Na_2S $\rightarrow$ CuS, NiS, CdS ($\downarrow$ 1)

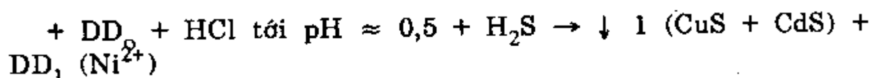

– $\downarrow$ 1 + HCl 1*M* $\xrightarrow{t^o}$ $\downarrow$2 (CuS) + DD_2 (Cd^{2+}, Ni^{2+})

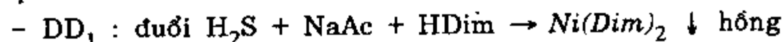

– DD_2 + NH_3 + HDim $\rightarrow$ $Ni(Dim)_2$ $\downarrow$ hồng


– DD_2 + NH_3 dư + KCN dư + Na_2S $\rightarrow$ *CdS* $\downarrow$ vàng.

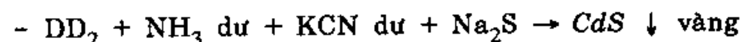
Cách 2 :


+ DD_o + NH_3 dư $\rightarrow$ $Cu(NH_3)_4^{2+}$ xanh đậm

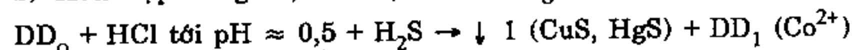

+ DD_o + HCl tới pH $\approx$ 0,5 + H_2S $\rightarrow$ $\downarrow$ 1 (CuS + CdS) + DD_1 (Ni^{2+})

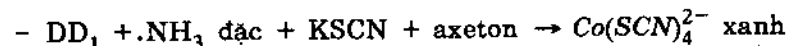

– DD_1 : đuổi H_2S + NaAc + HDim $\rightarrow$ $Ni(Dim)_2$ $\downarrow$ hồng

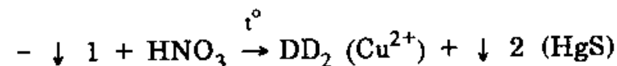

– $\downarrow$ 1 + HCl 1*M* $\xrightarrow{t^o}$ DD_2 (Cd^{2+})

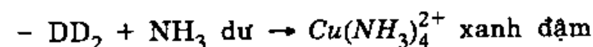

– DD_2 + NH_3 dư + KCN dư + Na_2S $\rightarrow$ *CdS* $\downarrow$ vàng

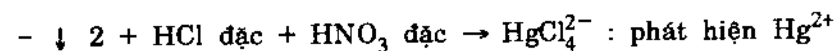
b) Hỗn hợp : Hg^{2+} ; Cu^{2+} ; Co^{2+} (DD_o)


DD_o + HCl tới pH $\approx$ 0,5 + H_2S $\rightarrow$ $\downarrow$ 1 (CuS, HgS) + DD_1 (Co^{2+})


– DD_1 + NH_3 đặc + KSCN + axeton $\rightarrow$ $Co(SCN)_4^{2-}$ xanh


– $\downarrow$ 1 + HNO_3 $\xrightarrow{t^o}$ DD_2 (Cu^{2+}) + $\downarrow$ 2 (HgS)


– DD_2 + NH_3 dư $\rightarrow$ $Cu(NH_3)_4^{2+}$ xanh đậm


– $\downarrow$ 2 + HCl đặc + HNO_3 đặc $\rightarrow$ $HgCl_4^{2-}$: phát hiện Hg^{2+} bằng $SnCl_2$.

c) Hỗn hợp : Hg^{2+} ; Cd^{2+} ; Co^{2+} (DD_o)


DD_o + NH_3 dư + H_2S $\rightarrow$ $\downarrow$ 1

– ↓ 1 + HCl 2*M* $\xrightarrow{t^o}$ ↓2 (HgS) + DD_1 (Cd^{2+}, Co^{2+})

(hoặc : DD_o + HCl 2*M* + H_2S → ↓2 + DD_1)

– DD_1 + NH_3 dư + KSCN dư + axeton → $Co(SCN)_4^{2-}$ xanh

– DD_1 + NH_3 dư + KCN + Na_2S → *CdS* ↓ vàng

– ↓ 2 + HNO_3 + HCl → $HgCl_4^{2-}$: phát hiện Hg^{2+} bằng $SnCl_2$.

d) Hỗn hợp : Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Ni^{2+} ; NH_3 dư (DD_o)

+ DD_o có màu xanh đậm của $Cu(NH_3)_4^{2+}$

+ DD_o + KCN dư + Na_2S → *CdS* ↓ vàng

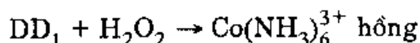
+ DD_o + HCl từ từ tới mất màu xanh đậm + HDim → *Ni(Dim)*$_2$ ↓ hồng.

Câu 15

a) DD_o + NaF dư (chuyển Fe^{3+}, Al^{3+} vào phức floro bền)

+ NH_4SCN + axeton → $Co(SCN)_4^{2-}$ xanh

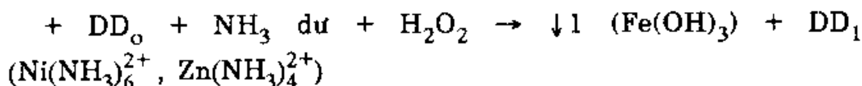
Cách 2. DD_o + NH_3 dư → ↓1 + DD_1


DD_1 + H_2O_2 → $Co(NH_3)_6^{3+}$ hồng

b) + DD_o + HNO_3, t^o (oxi hóa Fe^{2+} → Fe^{3+}) + NH_3 → DD_1 + ↓ 1

– DD_1 + HDim → nhận ra Ni^{2+}

Hoặc :


+ DD_o + NH_3 dư + H_2O_2 → ↓1 ($Fe(OH)_3$) + DD_1 ($Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$)

– DD_1 + HDim → nhận ra Ni^{2+}

c) DD_o + NH_3 dư + NH_4SCN dư + axeton → nhận ra Co^{2+} : màu xanh của phức $Co(SCN)_4^{2-}$ (trên ↓ AgSCN màu trắng).

Câu 16

a) Tìm Hg^{2+} : dùng $SnCl_2$ hoặc Cu

b) Tìm Cd^{2+} : DD_o + NH_3 dư + KCN dư + Na_2S → CdS ↓ vàng

c) Tìm Cu^{2+} : dùng NH_3 đặc

d) Tìm Ni^{2+} : DD_o + $NaHSO_3$ + KSCN dư + HDim → dung dịch đỏ (trên CuSCN ↓ trắng)

e) Tìm Co^{2+} : DD_o + $NaHSO_3$ + KSCN dư + axeton → dung dịch xanh $Co(SCN)_4^{2-}$ (trên CuSCN ↓ trắng).

Câu 17

a) *Cách 1.* Nhỏ từ từ từng giọt NH_3 cho đến dư :

- $AlCl_3$: $Al(OH)_3$ trắng keo
- $Cd(NO_3)_2$: ↓ trắng, tan nhanh trong thuốc thử dư
- $AgNO_3$: ↓ nâu, tan nhanh trong thuốc thử dư
- $BaCl_2$: không có hiện tượng gì

Dùng $BaCl_2$ hoặc $AlCl_3$ để kiểm tra lại $AgNO_3$ và $Cd(NO_3)_2$

Cách 2. Nhỏ từ từ dung dịch NaOH

- $AlCl_3$: ↓ trắng, tan trong thuốc thử dư (AlO_2^-)
- $AgNO_3$: có Ag_2O ↓ nâu
- $Cd(NO_3)_2$: ↓ trắng
- $BaCl_2$: không có hiện tượng gì

Cách 3. Nhỏ từ từ Na_2S

- $AlCl_3$: có $Al(OH)_3$ ↓ trắng keo
- $AgNO_3$: có Ag_2S ↓ đen
- $Cd(NO_3)_2$: có CdS ↓ vàng
- $BaCl_2$: không có hiện tượng gì

b) *Cách 1.* Nhỏ từ từ NaOH cho tới dư

- $CdSO_4$: có $Cd(OH)_2$ ↓ trắng

– $Hg(NO_3)_2$: có HgO ↓ vàng

– $Pb(NO_3)_2$: ↓ trắng, tan nhanh trong thuốc thử dư (PbO_2^{2-})

– $BaCl_2$ và $Ca(NO_3)_2$: không có hiện tượng gì ; dùng $Pb(NO_3)_2$ để phân biệt $BaCl_2$ và $Ca(NO_3)_2$.

Cách 2. Nhỏ từ từ Na_2S (bão hòa) cho tới dư

– $CdSO_4$: có CdS ↓ vàng

– $Hg(NO_3)_2$: có HgS ↓ đen, tan trong thuốc thử dư

– $Pb(NO_3)_2$: có PbS ↓ đen

– $BaCl_2$ và $Ca(NO_3)_2$: không có hiện tượng gì ; dùng $Pb(NO_3)_2$ để phân biệt chúng.

c) *Cách 1.* Nhỏ từ từ NH_3 cho tới dư

– $Al(NO_3)_3$: ↓ trắng keo

– $ZnCl_2$: ↓ trắng, tan nhanh trong thuốc thử dư

– $Pb(NO_3)_2$: ↓ trắng

Dùng $ZnCl_2$ để phân biệt $Al(NO_3)_3$ và $Pb(NO_3)_2$.

Cách 2. Dùng Na_2S

– $Al(NO_3)_3$: ↓ trắng keo $Al(OH)_3$

– $ZnCl_2$: ↓ ZnS trắng

– $Pb(NO_3)_2$: ↓ PbS đen

Dùng $Pb(NO_3)_2$ để phân biệt $Al(NO_3)_3$ và $ZnCl_2$.

Cách 3. Dùng nước H_2S

– $Pb(NO_3)_2$: ↓ đen PbS.

– $ZnCl_2$: ↓ trắng ZnS

– $Al(NO_3)_3$: không có hiện tượng gì.

d) *Cách 1.* Nhỏ từ từ NaOH cho tới dư

– $CdSO_4$: ↓ trắng $Cd(OH)_2$

– $AgNO_3$: ↓ nâu Ag_2O

– $CaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$: không có hiện tượng gì, dùng $AgNO_3$ để phân biệt chúng.

Cách 2. Dùng Na_2S

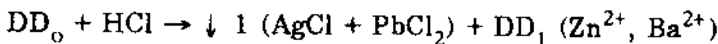
– $CdSO_4$: ↓ vàng CdS

– $AgNO_3$: ↓ đen Ag_2S

– $CaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$: không có hiện tượng gì ; dùng $AgNO_3$ để phân biệt chúng ($CaCl_2$ cho AgCl ↓).

Câu 18

a) Hỗn hợp Ba^{2+} ; Zn^{2+} ; Ag^+ ; Pb^{2+} (DD_o)


DD_o + HCl → ↓ 1 (AgCl + $PbCl_2$) + DD_1 (Zn^{2+}, Ba^{2+})

+ Tìm Ag và Pb trong ↓1

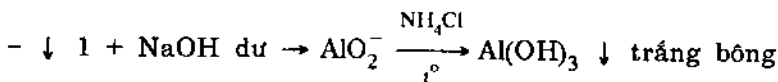
+ DD_1 – tìm Ba^{2+} bằng H_2SO_4

– tìm Zn^{2+} bằng H_2S hoặc Na_2S (sau khi kiềm hóa bằng NH_3).

b) Hỗn hợp : Cd^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+} (DD_o)

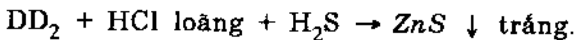
+ DD_o + H_2SO_4 + rượu : ↓ trắng *$CaSO_4$*

+ DD_o + NH_3 dư → ↓ 1 ($Al(OH)_3$) + DD_1


– ↓ 1 + NaOH dư → AlO_2^- $\xrightarrow[t^o]{NH_4Cl}$ $Al(OH)_3$ ↓ trắng bông

+ DD_o + HCl + H_2S → ↓ vàng *CdS*

+ DD_o + NaOH dư → ↓ 2 + DD_2 (ZnO_2^{2-}, AlO_2^- ; Ca^{2+})

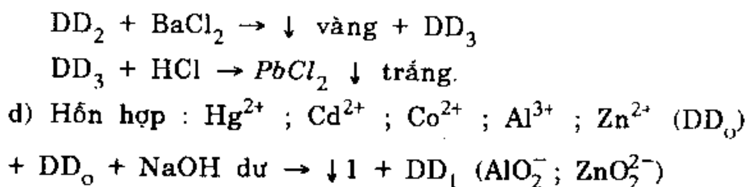

DD_2 + HCl loãng + H_2S → *ZnS* ↓ trắng.

c) Hỗn hợp : Cu^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} (DD_o).

DD_o + NH_3 dư → DD_1 xanh đậm ($Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$) + ↓ 1 ($Cr(OH)_3$; $Pb(OH)_2$)

– DD_1 + $NaHSO_3$ đến mất màu xanh + HDim → *$Ni(Dim)_2$ hồng*

– ↓1 + NaOH dư + H_2O_2 → DD_2 (*CrO_4^{2-} vàng* + PbO_2^{2-})

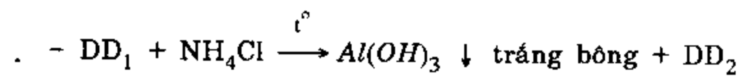


$DD_2 + BaCl_2 \rightarrow \downarrow$ vàng $+ DD_3$

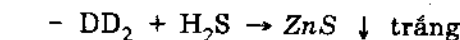
$DD_3 + HCl \rightarrow PbCl_2 \downarrow$ trắng.

d) Hỗn hợp : Hg^{2+} ; Cd^{2+} ; Co^{2+} ; Al^{3+} ; Zn^{2+} (DD_o)

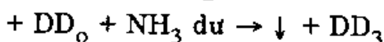
$+ DD_o + NaOH$ dư $\rightarrow \downarrow 1 + DD_1$ (AlO_2^- ; ZnO_2^{2-})



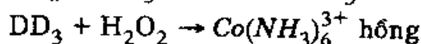
$- DD_1 + NH_4Cl \xrightarrow{t^o} Al(OH)_3 \downarrow$ trắng bông $+ DD_2$



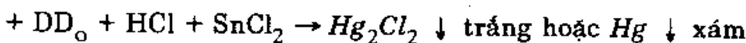
$- DD_2 + H_2S \rightarrow ZnS \downarrow$ trắng



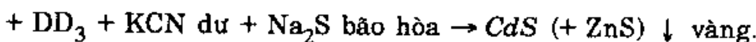
$+ DD_o + NH_3$ dư $\rightarrow \downarrow + DD_3$



$DD_3 + H_2O_2 \rightarrow Co(NH_3)_6^{3+}$ hồng



$+ DD_o + HCl + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow$ trắng hoặc $Hg \downarrow$ xám



$+ DD_3 + KCN$ dư $+ Na_2S$ bão hòa $\rightarrow CdS$ (+ ZnS) $\downarrow$ vàng.

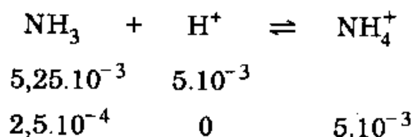
Chú ý : Nếu màu vàng của $\downarrow$ không rõ thì cho vào $\downarrow$ một ít HCl loãng (~ 0,5*M*). Lúc đó, ZnS tan, màu vàng của $\downarrow$ sẽ rõ hơn.

CHƯƠNG 8

Câu 3

Sau khi trộn

$C_{Fe^{2+}} = 5.10^{-4}M$; $C_{H^+} = 5.10^{-3}M$; $C_{NH_3} = 5{,}25.10^{-3}M$.



NH_3	$+$	H^+	$\rightleftharpoons$	NH_4^+
$5{,}25.10^{-3}$		5.10^{-3}		
$2{,}5.10^{-4}$		0		5.10^{-3}

$$[H^+] = K\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \approx 10^{-9,24} \times \frac{5 . 10^{-3}}{2{,}5 . 10^{-4}} = 10^{-7,94}$$

$[OH^-] = 10^{-6,06}$

$C_{Fe^{2+}} . C^2_{OH^-} = 5.10^{-4}(10^{-6,06})_2 = 3{,}8.10^{-16} < K_{sFe(OH)_2}$ ($= 10^{-15}$)

Không có $Fe(OH)_2 \downarrow$.

Câu 4

Điều kiện ↓

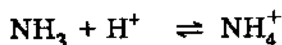
$$C_{Fe^{3+}} . C^3_{OH^-} > K_s \rightarrow C_{OH^-} > \sqrt[3]{K_s/C_{Fe^{3+}}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-37}}{10^{-2}}} = 10^{-11,7}$$

$$\rightarrow pOH < 11,7 \text{ hay } pH > 2,3.$$

Câu 5

Sau khi trộn

$$C_{Fe^{3+}} = 5.10^{-3}M \; ; \; C_{H^+} = C_{NH_3} = 0,01M$$



$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

0,01	0,01	
0	0	0,01

nên $[H^+] \approx \sqrt{10^{-9,24} . 10^{-2}} = 10^{-5,62}$

$[OH^-] = 10^{-8,38}$

$C_{Fe^{3+}} . C^3_{OH^-} = 10^{-27,4} > K_{sFe(OH)_3} (= 10^{-37}) \rightarrow$ có ↓ $Fe(OH)_3$

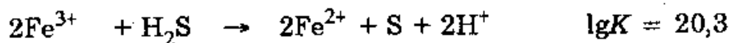
Câu 6

Có ↓ đen FeS.

Câu 7

Sau khi trộn

$$C_{H_2S} = 5.10^{-3}M \; ; \; C_{Fe^{3+}} = 5.10^{-3}M \; ; \; C_{H^+} = 5.10^{-2}M$$



$$2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + S + 2H^+ \qquad lgK = 20,3$$

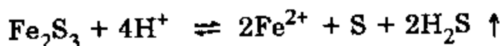
5.10^{-3}	5.10^{-3}			5.10^{-2}
0	$2,5.10^{-3}$	5.10^{-3}		$(5.10^{-2} + 5.10^{-3})$

$K_1, K_2 \ll [H^+]$

$$\rightarrow [S^{2-}] = C_{H_2S} \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} = \frac{2,5 . 10^{-3} . 10^{-19,92}}{(5,5 . 10^{-2})^2} \approx 10^{-20}$$

$C_{Fe^{2+}} . C_{S^{2-}} = 5.10^{-3}.10^{-20} = 10^{-22,3} < K_{sFeS} (= 10^{-17,4})$: không có ↓ FeS.

Câu 8



$$Fe_2S_3 + 4H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + S + 2H_2S \uparrow$$

Câu 9

a) Phản ứng phát hiện Fe^{2+}

- $K_3[Fe(CN_6)]$: ĐK pH < 7, không có chất oxi hóa và chất khử

- HDim : ĐK đệm $NH_3 + NH_4^+$

che Cu^{2+}, Ni^{2+} bằng KCN, Fe^{3+} bằng NaF hoặc ion tatrat.

b) Phản ứng phát hiện Fe^{3+}

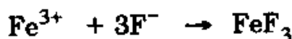
- $K_4(Fe(CN)_6]$: ĐK pH < 7, dư thuốc thử.

- KSCN : ĐK môi trường axit, dư thuốc thử, che Co^{2+}, Cu^{2+} bằng KCN.

Câu 10

Sau khi trộn

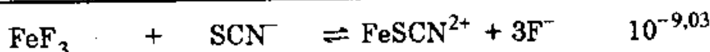
$$C_{Fe^{3+}} = C_{SCN^-} = 5.10^{-3}M \; ; C_{F^-} = 5 . 10^{-1} M$$



$$Fe^{3+} + 3F^- \rightarrow FeF_3$$

5.10^{-3}	5.10^{-1}	
–	0,495	5.10^{-3}

FeF_3	$\rightleftharpoons Fe^{3+} + 3F^-$	$10^{-12,06}$
$Fe^{3+} + SCN^-$	$\rightleftharpoons FeSCN^{2+}$	$10^{3,03}$



$$FeF_3 + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+} + 3F^- \qquad 10^{-9,03}$$

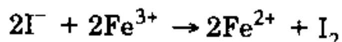
	FeF_3	SCN^-	$FeSCN^{2+}$	$3F^-$
C	5.10^{-3}	5.10^{-3}		0,495
[ ]	$(5.10^{-3} - x)$	$(5.10^{-3} - x)$	x	(0,495 + 3x)

Kết quả tính : $x = [FeSCN^{2+}] = 2.10^{-13} \ll 7.10^{-6}$: không có màu đỏ xuất hiện.

Câu 11

Sn^{2+} khử hoàn toàn $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Nồng độ Fe^{3+} còn lại quá bé. Do đó, không thể có màu của phức $FeSCN^{2+}$ xuất hiện.

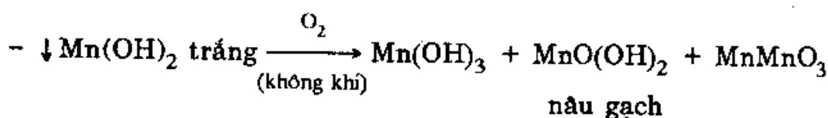
Câu 12



$$2I^- + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

I_2 + Hồ tinh bột → màu tím xanh.

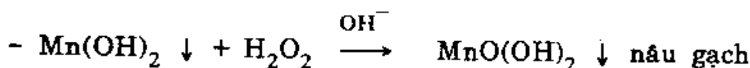
Câu 13



$$- \downarrow Mn(OH)_2 \text{ trắng} \xrightarrow[\text{(không khí)}]{O_2} Mn(OH)_3 + MnO(OH)_2 + MnMnO_3$$

nâu gạch

Phản ứng xảy ra nhanh khi thêm H_2O_2 :



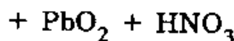
$$- Mn(OH)_2 \downarrow + H_2O_2 \xrightarrow{OH^-} MnO(OH)_2 \downarrow \text{ nâu gạch}$$

Câu 14

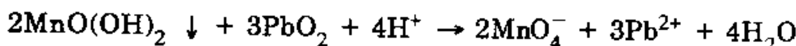
– $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$; trong hệ đệm ($NH_3 + NH_4^+$) không có $Mn(OH)_2 \downarrow$

– Khi thêm H_2O_2 thì có $MnO(OH)_2 \downarrow$ nâu.

Câu 15

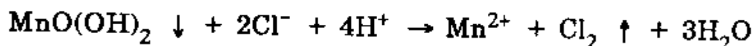


+ $PbO_2 + HNO_3$



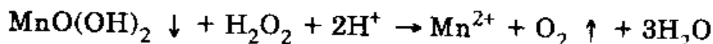
$$2MnO(OH)_2 \downarrow + 3PbO_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 3Pb^{2+} + 4H_2O$$

+ HCl đặc



$$MnO(OH)_2 \downarrow + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 \uparrow + 3H_2O$$

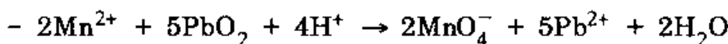
+ H_2O_2, HNO_3



$$MnO(OH)_2 \downarrow + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + O_2 \uparrow + 3H_2O$$

+ axit oxalic → phức $[Mn(C_2O_4)_2]^-$ màu đỏ dâu.

Câu 16

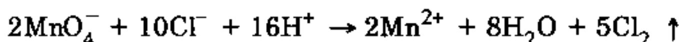


$- \ 2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$

nếu dư Mn^{2+} thì : $Mn^{2+} + MnO_4^- \rightarrow MnO(OH)_2 \downarrow$ nâu gạch

dung dịch mất màu tím.

– Không dùng HCl vì



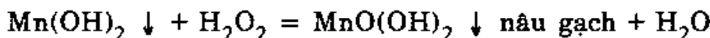
$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Cl_2 \uparrow$$

dung dịch mất màu tím.

Câu 17

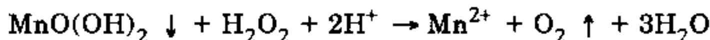


$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2 \downarrow \text{ trắng}$$



$$Mn(OH)_2 \downarrow + H_2O_2 = MnO(OH)_2 \downarrow \text{ nâu gạch} + H_2O$$

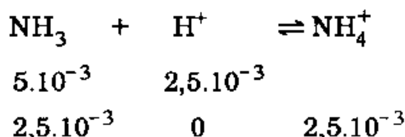
thêm HNO_3 thì H_2O_2 còn dư sẽ khử $MnO(OH)_2 \downarrow$ thành Mn^{2+}



$$MnO(OH)_2 \downarrow + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + O_2 \uparrow + 3H_2O$$

Câu 18

Sau khi trộn : $C_{NH_3} = C_{Mg^{2+}} = 5.10^{-3}M$; $C_{H^+} = 2{,}5.10^{-3}M$

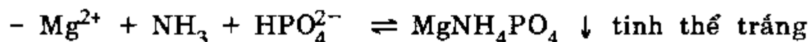


NH_3	+	H^+	$\rightleftharpoons NH_4^+$
5.10^{-3}		$2{,}5.10^{-3}$	
$2{,}5.10^{-3}$		0	$2{,}5.10^{-3}$

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = K_a = 10^{-9{,}24} \rightarrow [OH^-] = 10^{-4{,}76}$$

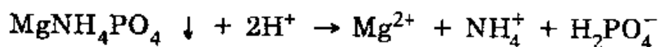
$C_{Mg^{2+}} \cdot C^2_{OH^-} = 10^{-11{,}82} < K_{sMg(OH)_2}$ $(= 10^{-11})$: không có $\downarrow$ $Mg(OH)_2$.

Câu 19



$- \ Mg^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons MgNH_4PO_4 \downarrow$ tinh thể trắng

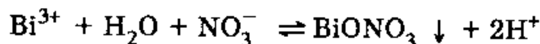
– Thêm HCl : ↓ tan do



$$MgNH_4PO_4 \downarrow + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + NH_4^+ + H_2PO_4^-$$

Câu 20

Dung dịch vẩn đục do :



$$Bi^{3+} + H_2O + NO_3^- \rightleftharpoons BiONO_3 \downarrow + 2H^+$$

Câu 21

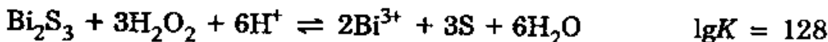
Sau khi trộn : $C_{H_2S} = C_{H^+} = 5.10^{-2}M$; $C_{Bi^{3+}} = 5.10^{-3}M$

$[S^{2-}] = 5.10^{-2}.10^{-19,92}.(10^{1,3})^2 = 10^{-18,62}$

$C^2_{Bi^{3+}} . C^3_{S^{2-}} = 10^{-60,46} > K_{sBi_2S_3} = 10^{-97}$ có ↓ Bi_2S_3 đen

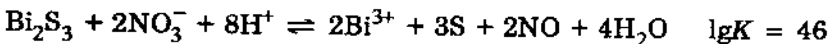
Câu 22

+ Trong HCl + H_2O_2



$Bi_2S_3 + 3H_2O_2 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Bi^{3+} + 3S + 6H_2O$ $\qquad \lg K = 128$

+ Trong HNO_3



$Bi_2S_3 + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 2Bi^{3+} + 3S + 2NO + 4H_2O$ $\qquad \lg K = 46$

Câu 23

Sau khi trộn : $C_{H_2S} = 5.10^{-2}M$; $C_{Mn^{2+}} = C_{H^+} = 5 . 10^{-3} M$

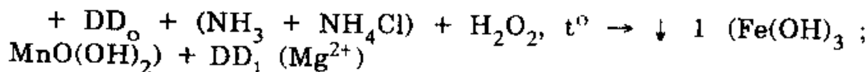
$[S^{2-}] = 5.10^{-2}.10^{-19,92}(10^{2,3})^2 = 10^{-16,62}$

$C_{S^{2-}} . C_{Mn^{2+}} = 10^{-18,92} < K_{sMnS} = 10^{-9,6}$: không có MnS ↓

Câu 24

a) Hỗn hợp : Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} (DD_o)

Cách 1



+ DD_o + (NH_3 + NH_4Cl) + H_2O_2, t^o → ↓ 1 ($Fe(OH)_3$; $MnO(OH)_2$) + DD_1 (Mg^{2+})

– $DD_1 + Na_2HPO_4 \rightarrow MgNH_4PO_4 \downarrow$ trắng tinh thể

– $\downarrow 1 + HNO_3 \rightarrow \downarrow 2\ (MnO(OH)_2) + DD_2\ (Fe^{3+})$

tìm Fe^{3+} trong DD_2, Mn trong $\downarrow 2$

+ $DD_o + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow \downarrow$ xanh $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (kiểm tra Fe^{2+}).

Cách 2

$DD_o + NaCH_3COO + H_2S \rightarrow \downarrow 1\ (MnS\ ;\ FeS) + DD_1\ (Mg^{2+})$

– DD_1 : đuổi hết H_2S, thực hiện phản ứng tạo $MgNH_4PO_4$ $\downarrow$ trắng tinh thể.

– $\downarrow 1 + HCl$ đến tan, tìm Fe^{2+} và Mn^{2+} bằng phản ứng đặc trưng.

b) Hỗn hợp Mg^{2+} ; Bi^{3+} ; Fe^{3+} (DD_o)

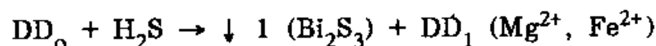
Cách 1

$DD_o + NH_3\ 2N \rightarrow \downarrow 1\ (Fe(OH)_3,\ Bi(OH)_3) + DD_1\ (Mg^{2+})$

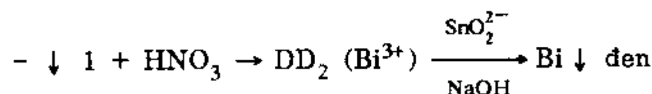
– DD_1 : tìm Mg^{2+} bằng Na_2HPO_4

– $\downarrow 1 + HNO_3 \rightarrow DD_2$: tìm Fe^{3+}, Bi^{3+} bằng phản ứng đặc trưng

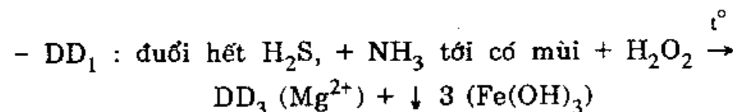
Cách 2



$DD_o + H_2S \rightarrow \downarrow 1\ (Bi_2S_3) + DD_1\ (Mg^{2+},\ Fe^{2+})$



– $\downarrow 1 + HNO_3 \rightarrow DD_2\ (Bi^{3+}) \xrightarrow[NaOH]{SnO_2^{2-}} Bi \downarrow$ đen



– DD_1 : đuổi hết H_2S, + NH_3 tới có mùi + $H_2O_2 \xrightarrow{t^o}$

$DD_3\ (Mg^{2+}) + \downarrow 3\ (Fe(OH)_3)$

– tìm Mg^{2+} trong DD_3 bằng Na_2HPO_4

– $\downarrow 3 + HNO_3 \rightarrow Fe^{3+}$, phát hiện bằng SCN^-.

Cách 3. Tìm trực tiếp các ion từ DD_o

+ tìm Fe^{3+} : $DD_o + K_4[Fe(CN)_6]$ hoặc KSCN

+ tìm Bi^{3+} : $DD_o + H_2O + NaCl$

+ tìm Mg^{2+} : DD_o + NH_3 dư → ↓ 1 + DD_1

tìm Mg^{2+} trong DD_1 bằng Na_2HPO_4

c) Hỗn hợp : Mn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} (DD_o)

Cách 1

$DD_o + H_2O_2 + NH_3$ dư $\xrightarrow{t^o}$ ↓1 ($MnO(OH)_2$, $Fe(OH)_3$) + DD_1 xanh đậm : $Cu(NH_3)_4^{2+}$

– ↓ 1 + HNO_3 → ↓ 2 + DD_2

Tìm Mn trong ↓ 2 bằng hỗn hợp PbO_2 + HNO_3

Tìm Fe^{3+} trong DD_2 bằng KSCN.

Cách 2

DD_o + HCl + H_2S → ↓ 1 (CuS + S) + DD_1 (Mn^{2+}, Fe^{2+})

– ↓ 1 + HNO_3 → DD_2 + ↓2 : nhận biết Cu^{2+} trong DD_2 bằng NH_3 đặc

– DD_1 : đun sôi để đuổi hết H_2S, tìm Mn^{2+} và Fe^{3+} bằng phản ứng đặc trưng.

d) Hỗn hợp : Co^{2+} ; Fe^{2+} ; Mg^{2+}

Cách 1

+ DD_o + NH_3 dư → ↓ 1 ($Fe(OH)_2$, $Mg(OH)_2$) + DD_1 ($Co(NH_3)_6^{2+}$)

– DD_1 + NH_4SCN + axeton (để nhận biết Co^{2+})

– ↓ 1 + HNO_3 → DD_2

– DD_2 + NH_3 đặc → ↓ 2 ($Fe(OH)_3$ + DD_3 (Mg^{2+})

– Hòa tan ↓ 2 bằng HNO_3, tìm Fe^{3+} bằng SCN^-

– DD_3 + Na_2HPO_4 → $MgNH_4PO_4$ ↓ trắng.

+ DD_o + $K_3[Fe(CN)_6]$ (xác nhận Fe^{2+}).

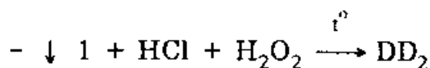
Chú ý : Nếu bị "mất" Mg^{2+} thì tìm ion này trong DD_1 :

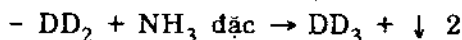
DD_1 + H_2S → ↓CoS + DD_4. Tìm Mg^{2+} trong DD_4.

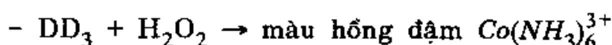
Cách 2

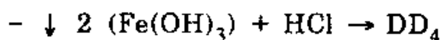

DD_o + $NaCH_3COO$ + H_2S → ↓1 (FeS + CoS) + DD_1 (Mg^{2+})

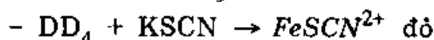
– DD_1 : đun sôi đuổi hết H_2S, + HCl + NH_3 + Na_2HPO_4 → $MgNH_4PO_4$ ↓ tinh thể trắng


– ↓ 1 + HCl + H_2O_2 $\xrightarrow{t^o}$ DD_2


– DD_2 + NH_3 đặc → DD_3 + ↓ 2


– DD_3 + H_2O_2 → màu hồng đậm $Co(NH_3)_6^{3+}$


– ↓ 2 ($Fe(OH)_3$) + HCl → DD_4

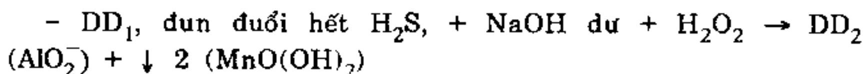

– DD_4 + KSCN → $FeSCN^{2+}$ đỏ

– Kiểm tra Fe^{2+} bằng $K_3Fe(CN)_6$ từ DD_o.

e) Hỗn hợp : Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; Al^{3+}

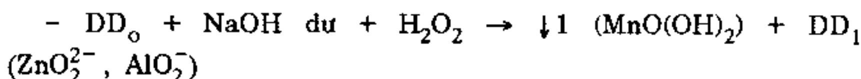
Cách 1


DD_o + H_2S → ↓ 1 (ZnS) + DD_1


– DD_1, đun đuổi hết H_2S, + NaOH dư + H_2O_2 → DD_2 (AlO_2^-) + ↓ 2 ($MnO(OH)_2$)

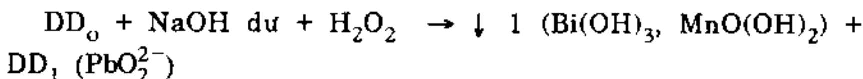
Tìm Mn trong ↓ 2 và tìm Al^{3+} trong DD_2.

Cách 2

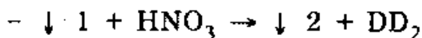

– DD_o + NaOH dư + H_2O_2 → ↓1 ($MnO(OH)_2$) + DD_1 (ZnO_2^{2-} , AlO_2^-)

Tìm Zn, Al trong DD_1 ; Tìm Mn trong ↓1

g) Hỗn hợp : Bi^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+} (DD_o)


DD_o + NaOH dư + H_2O_2 → ↓ 1 ($Bi(OH)_3$, $MnO(OH)_2$) + DD_1 (PbO_2^{2-})

– Tìm Pb^{2+} trong DD_1 (+HCl hoặc +H_2S)


– ↓ 1 + HNO_3 → ↓ 2 + DD_2

– Tìm Bi^{3+} trong DD_2 bằng SnO_2^{2-}

– Tìm Mn trong ↓ 2.

Câu 26

a) – $FeCl_3$: dung dịch có màu vàng hoặc nâu.

– Dùng $FeCl_3$ nhận ra NaOH (↓ đỏ nâu)

– Dùng NaOH phân biệt $Al(NO_3)_3$ và $MgCl_2$

b) – $MnCl_2$: dung dịch màu hồng nhạt

– Dùng $MnCl_2$ nhận ra Na_2S (↓ MnS màu hồng thịt), nhận ra $Pb(NO_3)_2$ (kết tủa trắng $PbCl_2$) còn lại là $MgCl_2$.

– Có thể dùng Na_2S phân biệt $Pb(NO_3)_2$ và $MgCl_2$

Chú ý : Nếu màu dd $MnCl_2$ không rõ thì phải cho từng chất phản ứng với 3 dung dịch còn lại. Dựa vào các kết tủa xuất hiện để nhận ra các hóa chất.

c) – $NiSO_4$: màu xanh ve

– Dùng $NiSO_4$ (1 giọt !) nhận ra $BaCl_2$ (↓ trắng $BaSO_4$)

– Dùng $BaCl_2$ nhận ra $Bi(NO_3)_3$ (có ↓ BiOCl khi thêm nước)

– Dùng $Bi(NO_3)_3$ nhận ra KI (tạo phức màu da cam BiI_4^-) còn lại là $Zn(NO_3)_2$.

Câu 27

a) + Dùng NaOH

– $AgNO_3$ cho ↓ nâu ; $MgCl_2$ cho ↓ trắng ; $CdSO_4$ cho ↓ trắng ; $ZnCl_2$ cho ↓ trắng, tan trong thuốc thử dư

– Dùng $AgNO_3$ để phân biệt $MgCl_2$ và $CdSO_4$.

+ Dùng NH_3

– $MgCl_2$ cho ↓ trắng không tan trong thuốc thử dư

– $AgNO_3$ ↓ nâu tan trong thuốc thử dư

– $CdSO_4$, $ZnCl_2$ cho ↓ trắng tan trong thuốc thử dư

– Phân biệt $CdSO_4$ và $ZnCl_2$ bằng $AgNO_3$.

+ Dùng H_2S

– $AgNO_3$ cho ↓ đen, $CdSO_4$ cho ↓ vàng, $ZnCl_2$ cho ↓ trắng (ZnS), $MgCl_2$ không có ↓

b) + Dùng H_2S

– Nhận ra KCl (không có hiện tượng gì xảy ra).

– Các dung dịch còn lại đều cho ↓ đen

– Dùng KCl phân biệt $Pb(NO_3)_2$ (↓ trắng tan khi đun nóng) và $Bi(NO_3)_3$ (↓ trắng sau khi thêm nước và đun nóng).

+ Có thể dùng NH_3

– Nhận ra KCl (không có phản ứng), $HgCl_2$ (↓ tan trong thuốc thử dư), $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$ đều cho ↓ trắng.

– Phân biệt $Pb(NO_3)_2$ và $Bi(NO_3)_3$ bằng KCl (như trên).

+ Có thể dùng NaOH, Na_2S.

c) + Dùng Na_2S

– ↓MnS màu thịt, ↓CdS vàng, ↓PbS đen, ↓$Mg(OH)_2$ trắng.

+ Dùng NH_3

– $MnSO_4$ cho ↓ trắng, hóa nâu dần trong không khí

– $CdSO_4$ cho ↓ trắng tan trong thuốc thử dư

– $MgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ cho ↓ trắng.

Dùng $CdSO_4$ để phân biệt chúng ($Pb(NO_3)_2$ cho ↓ trắng).

+ Dùng NaOH

– $MnSO_4$ cho ↓ trắng hóa nâu dần.

– $Pb(NO_3)_2$ cho ↓ trắng, tan trong thuốc thử dư

– $MgCl_2$, $CdSO_4$ đều cho ↓ trắng

Phân biệt chúng bằng $Pb(NO_3)_2$: $MgCl_2$ cho ↓ trắng tan dễ trong nước khi đun nóng.

CHƯƠNG 9 – 14

Câu 1

+ AgCl : tan trong dd NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ và hỗn hợp C

(NH_3 0,25*M*, Ag^+ 0,01*M* và KNO_3 0,25*M*)

+ AgBr : ít tan trong dd NH_3, không tan trong $(NH_4)_2CO_3$ và hỗn hợp C.

+ AgI : không tan trong các thuốc thử trên.

Câu 2

+ ↓ xuất hiện theo thứ tự : AgI vàng, AgBr trắng ngà, AgCl trắng

+ Hỗn hợp ↓ + hỗn hợp C (NH_3, Ag^+, KNO_3) → DD_1 có Cl^-, $Ag(NH_3)_2^+$

Axit hóa DD_1 → AgCl ↓ trở lại.

Câu 3

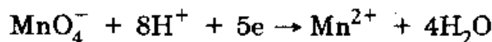
+ Thêm nước clo vào dd Br^- → dd có màu vàng nâu của Br_2

Thêm nước clo vào dd I^- → mới đầu có màu tím của I_2, sau đó mất màu do tạo IO_3^- không màu.

+ Dung dịch hỗn hợp NaBr + KI : DD_o

Thêm H_2SO_4 loãng + benzen vào DD_o. Thêm từng giọt nước clo, lắc đều. Quan sát màu tím (I_2) xuất hiện trong lớp benzen. Thêm dần nước clo cho đến mất màu tím. Thêm tiếp nước clo. Quan sát màu vàng nâu xuất hiện trong lớp benzen.

Câu 4



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E = E^o + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = E^o + \frac{0,059}{5} . 8\lg[H^+] + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = E^o - 0,094 \text{ pH} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

pH ↗ thì E ↘ :

– Nếu E giảm xuống < $E^o_{Cl_2/2Cl^-}$ (1,36V) thì MnO_4^- chỉ oxi hóa được Br^-, I^-, không oxi hóa được Cl^-.

– Nếu E giảm xuống < $E^o_{Br_2/2Br^-}$ (1,1V) thì MnO_4^- chỉ oxi hóa được I^- mà không oxi hóa được cả Br^- và Cl^-.

Câu 5

Nhận biết halogenua trong hỗn hợp

a) NaI, NaCl (DD_o)

Nhỏ từ từ $AgNO_3$ vào DD_o thì AgI ↓ vàng xuất hiện trước rồi AgCl ↓ trắng xuất hiện sau.

b) NaBr, NaCl (DD_o)

– $DD_o + AgNO_3 \rightarrow \downarrow 1$ (AgCl, AgBr)

– ↓ 1 + hỗn hợp C ($AgNO_3$, NH_3, KNO_3) → DD_2 + ↓ 2

– $DD_2 + HNO_3 \rightarrow$ AgCl ↓ trắng

– DD_o + nước clo (có benzen) phát hiện ra brom.

c) NaI, NaBr (DD_o)

(làm như trong câu 3).

Câu 6

+ So sánh độ tan :

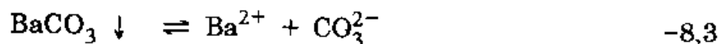
– $BaSO_4$ không tan trong HCl và CH_3COOH

– $BaCO_3$ dễ tan trong HCl và CH_3COOH

– $BaSO_3$ dễ tan trong HCl, ít tan trong CH_3COOH

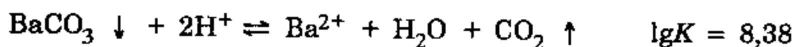
+ Tính K

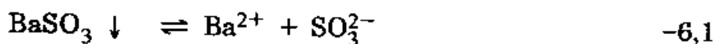
– Trong HCl


$$BaCO_3\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-} \qquad -8,3$$

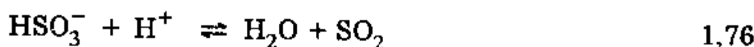

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \qquad 10,33$$

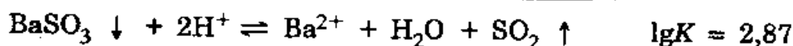

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2 \qquad 6,35$$


$$BaCO_3\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow \qquad \lg K = 8,38$$

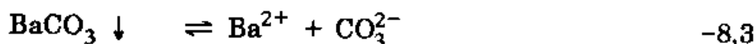

$$BaSO_3\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_3^{2-} \qquad -6,1$$

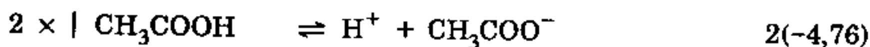

$$SO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_3^- \qquad 7,21$$


$$HSO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O + SO_2 \qquad 1,76$$

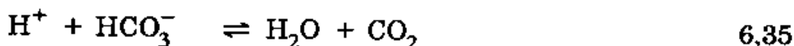

$$BaSO_3\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + H_2O + SO_2\uparrow \qquad \lg K = 2,87$$

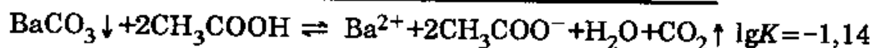
– Trong CH_3COOH

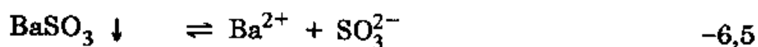

$$BaCO_3\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-} \qquad -8,3$$

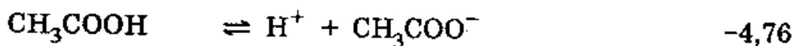

$$2 \times |\ CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad 2(-4,76)$$


$$H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad 10,33$$

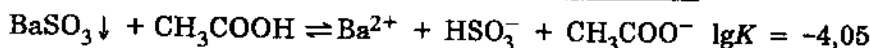

$$H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2O + CO_2 \qquad 6,35$$


$$BaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2\uparrow \qquad \lg K = -1,14$$


$$BaSO_3\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_3^{2-} \qquad -6,5$$


$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad -4,76$$


$$H^+ + SO_3^{2-} \rightleftharpoons HSO_3^- \qquad 7,21$$

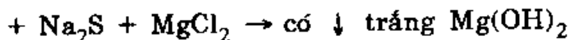

$$BaSO_3\downarrow + CH_3COOH \rightleftharpoons Ba^{2+} + HSO_3^- + CH_3COO^- \qquad \lg K = -4,05$$

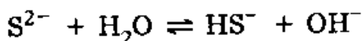
+ Dùng HCl : – $BaSO_4$ không tan

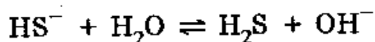
– $BaCO_3$ tan, $CO_2\uparrow$, không làm mất màu giấy lọc tẩm I_2

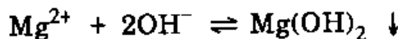
– $BaSO_3$ tan, $SO_2\uparrow$ có mùi xốc, làm mất màu giấy lọc tẩm I_2.

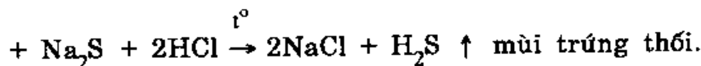
Câu 7

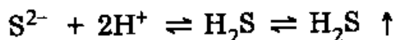

+ $Na_2S + MgCl_2 \rightarrow$ có ↓ trắng $Mg(OH)_2$


$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

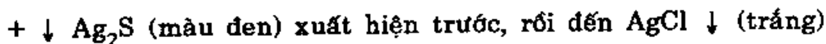

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$$


$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2 \downarrow$$


+ $Na_2S + 2HCl \xrightarrow{t^o} 2NaCl + H_2S \uparrow$ mùi trứng thối.

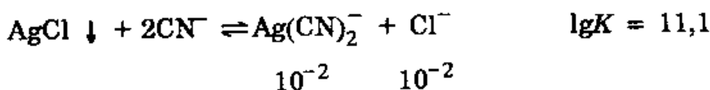

$$S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S \rightleftharpoons H_2S \uparrow$$

Câu 8

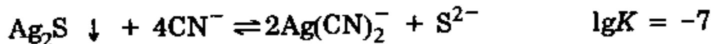

+ ↓ Ag_2S (màu đen) xuất hiện trước, rồi đến AgCl ↓ (trắng)


+ Thêm KCN 1*M* (coi thể tích không đổi)


$$Ag^+ \text{ (dư)} + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$


$$AgCl \downarrow + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + Cl^- \qquad \lg K = 11{,}1$$
$$10^{-2} \qquad 10^{-2}$$

(phản ứng xảy ra hoàn toàn)

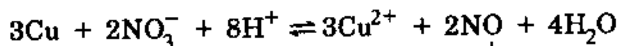

$$Ag_2S \downarrow + 4CN^- \rightleftharpoons 2Ag(CN)_2^- + S^{2-} \qquad \lg K = -7$$

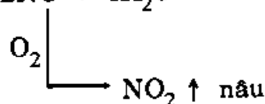
Kết quả tính cho : $[S^{2-}] \approx 8.10^{-6}$; $[Cl^-] = 10^{-2}$

Có thể coi : AgCl tan hoàn toàn trong KCN 1*M*, còn lại Ag_2S hầu như không tan.

Câu 9

Khử ion NO_3^- bằng Cu khi có mặt H_2SO_4

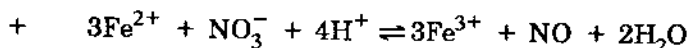

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$



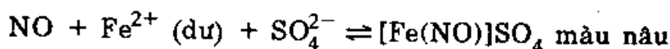
Thực nghiệm :

NO_3^- + H_2SO_4đặc + Cu, đun nóng → có khí màu nâu.

Câu 10



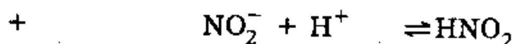
$$+ \quad 3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \rightleftharpoons 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$



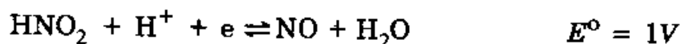
$$NO + Fe^{2+}\ (\text{dư}) + SO_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(NO)]SO_4 \text{ màu nâu}$$

Thực nghiệm :

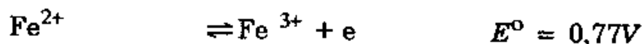
DD NO_3^- + $FeSO_4$, cho H_2SO_4 đặc chảy dọc theo thành ống nghiệm → có vành màu nâu ở lớp dung dịch tiếp xúc với H_2SO_4



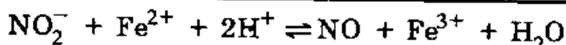
$$+ \quad NO_2^- + H^+ \rightleftharpoons HNO_2$$



$$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O \qquad E^o = 1V$$



$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e \qquad E^o = 0,77V$$



$$NO_2^- + Fe^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons NO + Fe^{3+} + H_2O$$

NO_2^- oxi hóa nhanh $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ làm cản trở phản ứng.

Câu 11

Hỗn hợp NO_3^-, NO_2^- : (DD_o)

+ Nhận biết NO_2^- : DD_o + $KMnO_4$ hoặc thuốc thử Griess.

+ Đuổi NO_2^- : DD_o + NH_4Cl (rắn), đun sôi để đuổi hết N_2; tìm NO_3^- bằng phản ứng với Cu hoặc $FeSO_4$.

Câu 13

Hỗn hợp PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}

+ Nhận biết PO_4^{3-} bằng $(NH_4)_2MoO_4$ sau khi đã che AsO_4^{3-} bằng $H_2C_4H_4O_6$ (hoặc $NaKC_4H_4O_6$).

+ Nhận biết AsO_4^{3-} bằng (KI, HCl) và hồ tinh bột.

Câu 14

+ Môi trường axit (pH < 3,2) : I^- bị H_3AsO_4 oxi hóa thành I_2.

+ Môi trường kiềm (pH > 9,2) : I_2 bị AsO_2^- khử thành I^-.

Câu 15

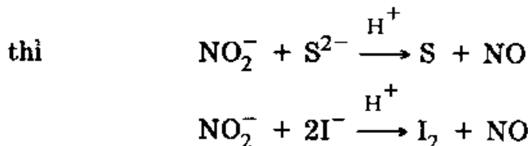
Để phát hiện CH_3COO^- trong hỗn hợp : CH_3COO^-, Cl^-, NO_2^-, SCN^- cần :

+ tách SCN^- và Cl^- bằng Ag^+, đuổi NO_2^- bằng NH_4Cl có đun nóng.

+ phát hiện CH_3COO^- bằng Fe^{3+} (tạo phức màu đỏ chè) hoặc đun với H_2SO_4 đặc (tạo mùi giấm).

Câu 16

Axit hóa hỗn hợp NO_2^-, S^{2-}, I^-, Cl^-



thì
$$NO_2^- + S^{2-} \xrightarrow{H^+} S + NO$$
$$NO_2^- + 2I^- \xrightarrow{H^+} I_2 + NO$$

Câu 17

a) Hỗn hợp : Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, I^-, Na^+, K^+ (DD_o)

+ DD_o + $BaCl_2$ → ↓ *$BaSO_4$ trắng* (không tan trong axit mạnh).

+ DD_o + Ag^+ → ↓ 1 (AgCl, AgI) + DD_1

+ Tìm NO_3^- trong DD_1 bằng phản ứng đặc trưng

+ ↓ 1 + thuốc khử Mile → ↓2 (AgI ↓ vàng) + DD_2

+ DD_2 + HNO_3 → ↓ *AgCl trắng*

+ DD_o + (nước clo + benzen) : phát hiện I^-.

b) Hỗn hợp : CH_3COO^-, Cl^-, NO_3^-, Cu^{2+}, Ba^{2+} (DD_o)

+ Tìm trực tiếp NO_3^- từ DD_o (dùng Cu + H_2SO_4 đặc)

+ Tìm và tách Cl^- : DD_o + $AgNO_3$ → ↓ trắng AgCl + DD_1

+ DD_1 + Na_2CO_3 dư → ↓ ($CuCO_3$; $BaCO_3$; Ag_2CO_3) + DD_2

+ DD_2 + H_2SO_4 đặc $\xrightarrow{t^o}$ mùi giấm (nhận ra CH_3COO^-).

c) Hỗn hợp : PO_4^{3-}, Cl^-, SO_4^{2-}, NH_4^+ (DD_o)

+ Tìm PO_4^{3-} trong DD_o bằng phản ứng đặc trưng

+ DD_o + $Ca(NO_3)_2$ dư → ↓1 ($Ca_3(PO_4)_2$ và $CaSO_4$) + DD_1 (Cl^-)

− DD_1 + $AgNO_3$ → AgCl ↓ trắng

+ DD_o + $AgNO_3$ dư → ↓2 (Ag_3PO_4, AgCl) + DD_2 (SO_4^{2-})

− DD_2 + $BaCl_2$ → $BaSO_4$ ↓ trắng (không tan trong axit, trong NH_3).

d) Hỗn hợp : Br^-, CO_3^{2-}, NO_2^-, SO_4^{2-} (DD_o)

+ DD_o : nhận biết CO_3^{2-} (axit hóa bằng H_2SO_4, nhận ra ↑ CO_2 bằng nước vôi)

+ DD_o : nhận biết NO_2^- bằng thuốc thử Griess hoặc bằng KI + benzen (axit hóa DD_o bằng H_2SO_4)

+ DD_o : nhận biết Br^- bằng nước clo (axit hóa DD_o bằng H_2SO_4 khi đun nóng để đuổi NO_2^-)

+ DD_o + $BaCl_2$ → ↓ 1 ($BaCO_3$, $BaSO_4$) + DD_1

− ↓ 1 + HCl dư → ↓ trắng ($BaSO_4$) + khí CO_2 ↑ (nhận biết $BaCO_3$).

Câu 18

a) $NO_2^- + I_3^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 3I^- + 2H^+$ (dung dịch I_3^- mất màu)

b) NO_2^- (dư) + $H^+ \rightarrow HNO_2$ (tự oxi hóa – khử chậm)

$2HNO_2 + 3I^- + 2H^+ \rightarrow I_3^- + 2NO + 2H_2O$ (DD lại có màu nâu).

CHƯƠNG 15

Câu 1



$$X = CuSO_4.5H_2O.$$

+ Cation Cu^{2+} :

DD Cu^{2+} xanh nhạt $\xrightarrow{+NH_3} Cu(OH)_2\downarrow \xrightarrow{+NH_3\text{ dư}} Cu(NH_3)_4^{2+}$ xanh đậm

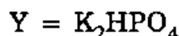
– Cu^{2+} không phản ứng với HDim

– $Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+$ phản ứng axit yếu.

+ Anion SO_4^{2-} :

$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow$ trắng, không tan trong axit.

Câu 2



$$Y = K_2HPO_4$$

+ Cation K^+ : – không tạo ↓ với HCl, H_2SO_4, NaOH, NH_3

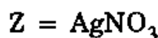
– cho ngọn lửa tím.

+ Anion HPO_4^{2-} : – có ↓ trắng $Ba_3(PO_4)_2$ hoặc $BaHPO_4$ và ↓ vàng Ag_3PO_4.

– PO_4^{3-} phản ứng với $(NH_4)_2MoO_4$, HNO_3 (khi có cả axit tatric)

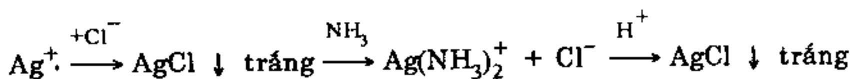
– DD HPO_4^{2-} có pH = 10.

Câu 3



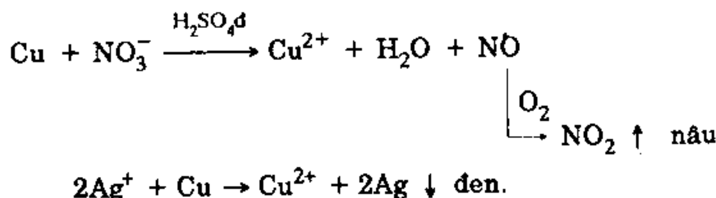
$$Z = AgNO_3$$

+ Cation Ag^+, vì :



$$Ag^+ \xrightarrow{+Cl^-} AgCl \downarrow \text{ trắng} \xrightarrow{NH_3} Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \xrightarrow{H^+} AgCl \downarrow \text{ trắng}$$

+ Anion NO_3^- :



$$Cu + NO_3^- \xrightarrow{H_2SO_4 đ} Cu^{2+} + H_2O + NO \xrightarrow{O_2} NO_2 \uparrow \text{ nâu}$$

$$2Ag^+ + Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag \downarrow \text{ đen.}$$

Câu 4

Kiểm tra Na_2HPO_4 :

+ Na^+ : dùng phản ứng màu ngọn lửa

+ HPO_4^{2-} : – giấy pH (pH ≈ 10)

– phản ứng với Ba^{2+}, Ag^+ hoặc $(NH_4)_2MoO_4$.

Câu 5

a) $NiSO_4$: – tan trong nước cho dung dịch màu xanh ve.

Kiểm tra :

– $Ni^{2+} + 2HDim \rightarrow \downarrow$ hồng $Ni(Dim)_2$

– $SO_4^{2-} + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow$ trắng (không tan trong HCl).

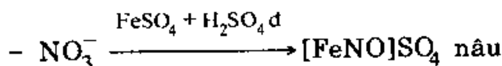
b) $CrCl_3$: – tan trong nước → dung dịch xanh lục, hoặc xanh tím

– $Cr^{3+} \xrightarrow{NaOH\ dư} CrO_2^- \xrightarrow{H_2O_2} CrO_4^{2-}$ vàng

– $Cl^- \xrightarrow{AgNO_3} AgCl \downarrow$ trắng

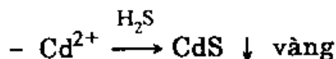
c) $Co(NO_3)_2$: – tan trong nước → dung dịch hồng

– $Co^{2+} \xrightarrow[axeton]{KSCN\ dư} Co(SCN)_4^{2-}$ xanh

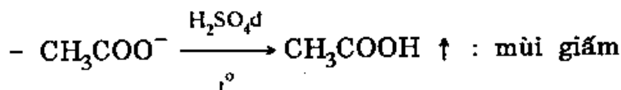


– $NO_3^- \xrightarrow{FeSO_4 + H_2SO_4 đ} [FeNO]SO_4$ nâu

d) $Cd(CH_3COO)_2$: – tan trong nước → dung dịch không màu.

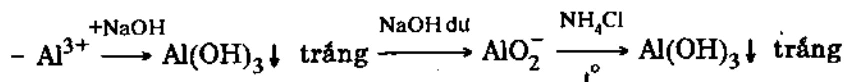


– $Cd^{2+} \xrightarrow{H_2S} CdS \downarrow$ vàng

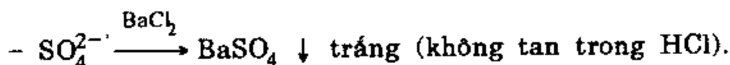


– $CH_3COO^- \xrightarrow[t^o]{H_2SO_4 đ} CH_3COOH \uparrow$: mùi giấm

đ) $Al_2(SO_4)_3$: – tan trong nước → dung dịch không màu



– $Al^{3+} \xrightarrow{+NaOH} Al(OH)_3 \downarrow$ trắng $\xrightarrow{NaOH\ dư} AlO_2^- \xrightarrow[t^o]{NH_4Cl} Al(OH)_3 \downarrow$ trắng bông.



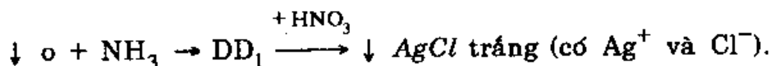
– $SO_4^{2-} \xrightarrow{BaCl_2} BaSO_4 \downarrow$ trắng (không tan trong HCl).

Câu 6

Hỗn hợp NH_4Cl, $AgNO_3$, $BaCl_2$, $Cu(NO_3)_2$

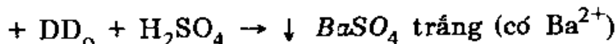
+ Hỗn hợp các muối + H_2O → ↓ o (AgCl) +

+ DD_o (Ba^{2+}, NH_4^+, Cu^{2+}, NO_3^-, Cl^-)

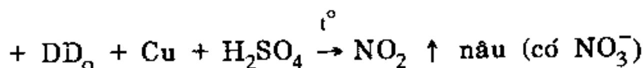


↓ o + NH_3 → $DD_1 \xrightarrow{+HNO_3} \downarrow$ *AgCl* trắng (có Ag^+ và Cl^-).

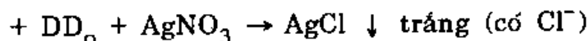
+ DD_o + NaOH dư, đun nóng → ↓ $Cu(OH)_2$ xanh lục (có thể chuyển thành CuO đen) + NH_3 ↑ (mùi khai)



+ DD_o + H_2SO_4 → ↓ $BaSO_4$ trắng (có Ba^{2+})



+ DD_o + Cu + $H_2SO_4 \xrightarrow{t^o} NO_2 \uparrow$ nâu (có NO_3^-)



+ DD_o + $AgNO_3$ → AgCl ↓ trắng (có Cl^-)

Câu 7

Hỗn hợp muối $BaCl_2$, K_2SO_4, $AlCl_3$, $Pb(NO_3)_2$ (số mol các chất bằng nhau).

+ Hỗn hợp muối + H_2O → ↓ 1 ($BaSO_4$ + $PbCl_2$) DD_1 (Al^{3+}, NO_3^-, K^+, Cl^-)

+ ↓ 1 + $H_2O \xrightarrow{t^o} DD_2$ + ↓ $BaSO_4$ (trắng)

– tìm Pb^{2+} trong DD_2 (bằng KI)

+ Từ DD_1 : – tìm Al^{3+} bằng NH_3

– tìm K^+ bằng $NaHC_4H_4O_6$ hoặc phát hiện bằng màu lửa

– tìm NO_3^- (Cu + H_2SO_4 đặc) hoặc ($FeSO_4$ + H_2SO_4 đặc)

– tìm Cl^- bằng $AgNO_3$.

Câu 8

Hỗn hợp : $MnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $Cd(CH_3COO)_2$

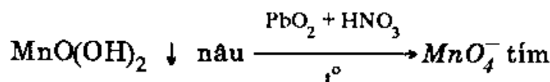
+ Hỗn hợp muối + H_2O → ↓ 1 trắng ($PbSO_4$) + DD_1 (Cd^{2+}, Mn^{2+}, CH_3COO^-, NO_3^-)

+ ↓ 1 ($PbSO_4$) + NaOH dư → DD_2 (PbO_2^{2-})

– DD_2 + H_2S → ↓ *PbS đen*

+ DD_1 + HCl loãng + H_2S → *CdS* ↓ *vàng*

+ DD_1 + NaOH + H_2O_2 →



$$MnO(OH)_2 \downarrow \text{ nâu } \xrightarrow[t^o]{PbO_2 + HNO_3} MnO_4^- \text{ tím}$$

+ DD_1 + $FeCl_3$ (tìm CH_3COO^-) hoặc

+ Cô cạn DD_1 + H_2SO_4 đ $\xrightarrow{t^o}$ CH_3COOH ↑ mùi giấm (có CH_3COO^-)

+ DD_1 + H_2SO_4đ + Cu $\xrightarrow{t^o}$ NO_2 ↑ (có NO_3^-).

Câu 9

Hỗn hợp : $CuCl_2$, $MgCl_2$, $CdCl_2$, $Fe(NO_3)_3$

+ Hỗn hợp muối + H_2O → DD_o (Cu^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+}, Cl^-, NO_3^-)

+ Tìm cation :

– DD_o + NH_3 dư → ↓ 1 ($Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$) + DD_1 ($Cd(NH_3)_4^{2+}$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$)

– ↓ 1 + HCl tới tan + NH_3 → ↓ 2 ($Fe(OH)_3$) + DD_2 (Mg^{2+})

– DD_2 + Na_2HPO_4 → $MgNH_4PO_4$ ↓ tinh thể trắng

– DD_1 (có màu xanh đậm của $Cu(NH_3)_4^{2+}$) + KCN dư + Na_2S → *CdS* ↓ vàng

– DD_o + $K_4[Fe(CN)_6]$ → ↓ xanh đậm (có Fe^{3+})

Chú ý : Nếu "mất" Mg^{2+} thì tìm nó trong DD_1 sau khi làm kết tủa Cd^{2+}, Cu^{2+} bằng H_2S.

+ Tìm anion :

– DD_o + $AgNO_3$ → AgCl ↓ trắng (có Cl^-)

– DD_o + (Cu + H_2SO_4 đ) $\xrightarrow{t^o}$ NO_2 ↑ màu nâu (có NO_3^-).

Câu 10

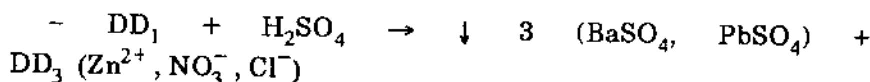
Hỗn hợp : $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$

+ Hỗn hợp muối + NaOH dư → ↓ 1 ($Mn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$) + DD_1 (ZnO_2^{2-}, PbO_2^{2-}, Ba^{2+}, Cl^-, NO_3^-)

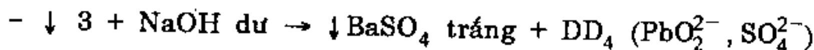
+ Tìm cation :

– ↓ 1 + NH_3 dư $\xrightarrow{t^o}$ ↓ 2 + DD_2 : $Cu(NH_3)_4^{2+}$ xanh đậm

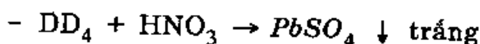
– ↓ 2 + PbO_2 + HNO_3 $\xrightarrow{t^o}$ MnO_4^- tím



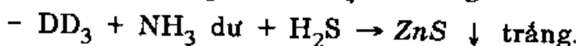
– $DD_1 + H_2SO_4 \rightarrow \downarrow 3\ (BaSO_4, PbSO_4) + DD_3\ (Zn^{2+}, NO_3^-, Cl^-)$



– $\downarrow 3$ + NaOH dư $\rightarrow \downarrow BaSO_4$ trắng + $DD_4\ (PbO_2^{2-}, SO_4^{2-})$

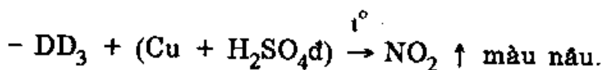


– $DD_4 + HNO_3 \rightarrow PbSO_4 \downarrow$ trắng

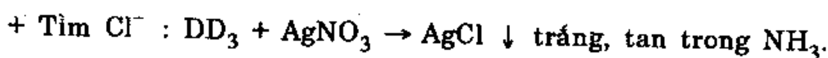


– $DD_3 + NH_3$ dư + $H_2S \rightarrow ZnS \downarrow$ trắng.

+ Tìm NO_3^- :



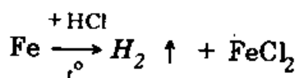
– $DD_3 + (Cu + H_2SO_4đ) \xrightarrow{t^o} NO_2 \uparrow$ màu nâu.



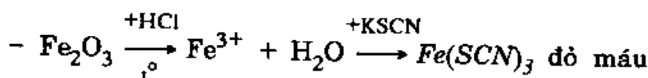
+ Tìm Cl^- : $DD_3 + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow$ trắng, tan trong NH_3.

Câu 11

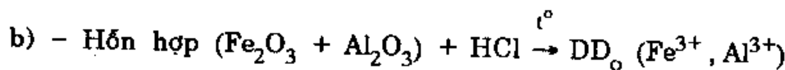
a) Hỗn hợp ($Fe + Fe_2O_3$) + HCl :



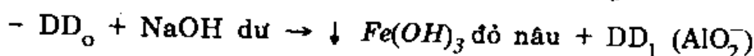
$$Fe \xrightarrow[t^o]{+HCl} H_2 \uparrow + FeCl_2$$



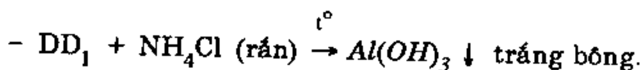
– $Fe_2O_3 \xrightarrow[t^o]{+HCl} Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{+KSCN} Fe(SCN)_3$ đỏ máu



b) – Hỗn hợp ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$) + HCl $\xrightarrow{t^o} DD_o\ (Fe^{3+}, Al^{3+})$

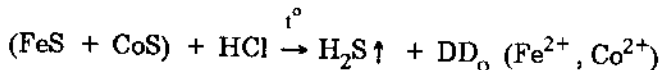


– DD_o + NaOH dư $\rightarrow \downarrow Fe(OH)_3$ đỏ nâu + $DD_1\ (AlO_2^-)$

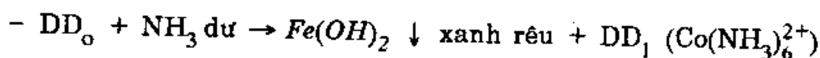


– $DD_1 + NH_4Cl$ (rắn) $\xrightarrow{t^o} Al(OH)_3 \downarrow$ trắng bông.

c) – Hỗn hợp (FeS + CoS) :



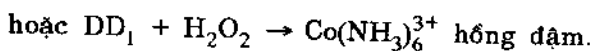
$$(FeS + CoS) + HCl \xrightarrow{t^o} H_2S \uparrow + DD_o\ (Fe^{2+}, Co^{2+})$$



– $DD_o + NH_3$ dư $\rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow$ xanh rêu + $DD_1\ (Co(NH_3)_6^{2+})$

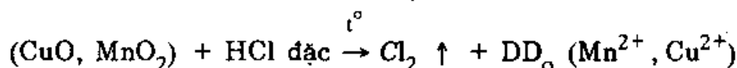


– DD_1 + KSCN + axetôn $\rightarrow Co(SCN)_4^{2-}$ xanh.



hoặc $DD_1 + H_2O_2 \rightarrow Co(NH_3)_6^{3+}$ hồng đậm.

d) Hỗn hợp ($CuO + MnO_2$) :

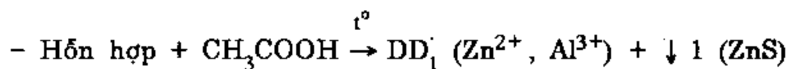


$$(CuO, MnO_2) + HCl \text{ đặc} \xrightarrow{t^o} Cl_2 \uparrow + DD_o (Mn^{2+}, Cu^{2+})$$

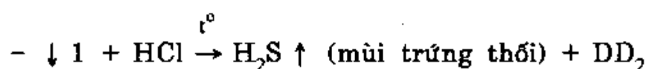
DD_o màu xanh : xác định được Cu^{2+}, có $Cl_2 \uparrow$ chứng tỏ có MnO_2

Kiểm tra : $DD_o \xrightarrow{+NH_3 dư} Mn(OH)_2 \downarrow$ trắng ($\rightarrow MnO(OH)_2 \downarrow$ nâu) + dung dịch xanh đậm $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

e) Hỗn hợp ($ZnO + Al_2O_3 + ZnS$) :



$$- \text{ Hỗn hợp} + CH_3COOH \xrightarrow{t^o} DD_1 (Zn^{2+}, Al^{3+}) + \downarrow 1 (ZnS)$$



$$- \downarrow 1 + HCl \xrightarrow{t^o} H_2S \uparrow \text{ (mùi trứng thối)} + DD_2$$

– Tìm Zn^{2+} trong DD_2 ; Al^{3+} và Zn^{2+} trong DD_1 theo cách thông thường.

Câu 12

a) Hợp kim *Al*, Mg, Cu



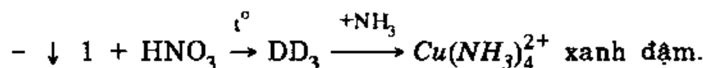
– Hợp kim + HCl đặc $\rightarrow \downarrow 1$ (Cu đen) + DD_1 (Mg^{2+}, Al^{3+})



– $DD_1 + NH_3$ dư $\rightarrow \downarrow Al(OH)_3$ trắng keo + DD_2

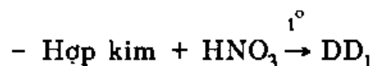


– $DD_2 + Na_2HPO_4 \rightarrow MgNH_4PO_4 \downarrow$ tinh thể trắng

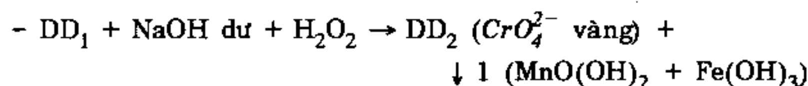


– $\downarrow 1 + HNO_3 \xrightarrow{t^o} DD_3 \xrightarrow{+NH_3} Cu(NH_3)_4^{2+}$ xanh đậm.

b) Hợp kim *Fe*, Mn, Cr



– Hợp kim + $HNO_3 \xrightarrow{t^o} DD_1$



– DD_1 + NaOH dư + $H_2O_2 \rightarrow DD_2$ (CrO_4^{2-} vàng) + $\downarrow 1$ ($MnO(OH)_2 + Fe(OH)_3$)

– Tìm Mn và Fe trong $\downarrow 1$

c) Hợp kim *Zn* , Sn, Al

– Hợp kim + HCl đặc, nóng → DD_o (Zn^{2+}, Sn^{2+}, Al^{3+})

– DD_o + Na_2CO_3 đến đục + NH_3 dư → ↓ 1 ($Sn(OH)_2$; $Al(OH)_3$) + DD_1 ($Zn(NH_3)_4^{2+}$)

– DD_1 + H_2S → *ZnS* ↓ trắng

– ↓ 1 + HCl đến tan → DD_2 (Sn^{2+}, Al^{3+})

– Tìm Sn^{2+} trong DD_2 bằng $HgCl_2$

– DD_2 + H_2S → ↓ + DD_3

– Tìm Al^{3+} trong DD_3 (bằng NH_3)

d) Hợp kim *Cu*, Ni, Zn

Hợp kim + HCl đặc → ↓ 1 (Cu) + DD_1 (Ni^{2+}, Zn^{2+})

Cách 1 :

– DD_1 + NaOH dư → ↓ 2 ($Ni(OH)_2$) + DD_2 (ZnO_2^{2-})

– Phát hiện Ni trong ↓ 2 và Zn^{2+} trong DD_2 bằng phản ứng đặc trưng

– ↓1 + HNO_3 $\xrightarrow{t^o}$ DD_3 $\xrightarrow{+NH_3\text{ đặc}}$ $Cu(NH_3)_4^{2+}$ xanh đậm

Cách 2 :

– DD_1 : điều chỉnh tới pH ≈ 0,5 $\xrightarrow{+H_2S}$ ↓ 2(*ZnS*) + DD_2(Ni^{2+})

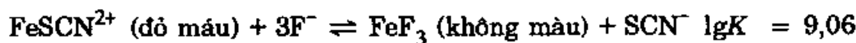
– Phát hiện Ni^{2+} bằng phản ứng đặc trưng.

Câu 13



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow FeSCN^{2+}$$

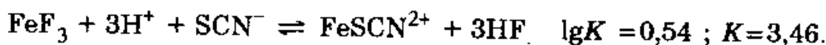
màu đỏ xuất hiện khi $C_{FeSCN^{2+}} \geq 7.10^{-6}M$



$FeSCN^{2+}$ (đỏ máu) + $3F^-$ ⇌ FeF_3 (không màu) + SCN^- lg*K* = 9,06

Phản ứng xảy ra hoàn toàn

– Thêm HCl



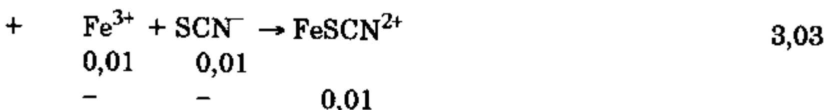
$FeF_3 + 3H^+ + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+} + 3HF$ $\lg K = 0{,}54$; $K = 3{,}46$.

C 0,01   0,01

[ ] x   1   x   (0,01–x)   3(0,01–x)

Kết quả tính : $x = 2{,}8 \,.\, 10^{-4} \rightarrow [FeSCN^{2+}] \approx 9{,}7.\,10^{-3} \gg 7.10^{-6}$ → có màu đỏ xuất hiện trở lại.

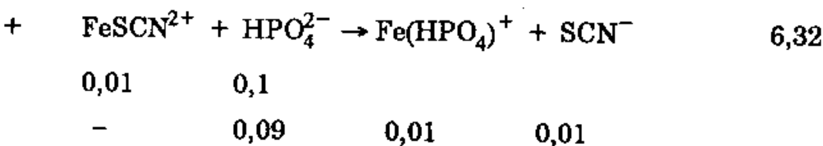
Câu 14



$+ \quad Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow FeSCN^{2+}$ 3,03

0,01   0,01

–   –   0,01



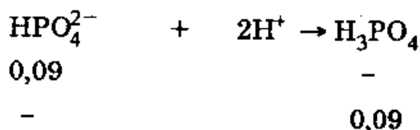
$+ \quad FeSCN^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow Fe(HPO_4)^+ + SCN^-$ 6,32

0,01   0,1

–   0,09   0,01   0,01

Dung dịch mất màu hồng

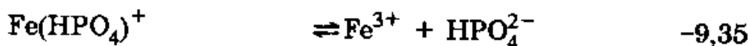
+ Khi thêm HCl :



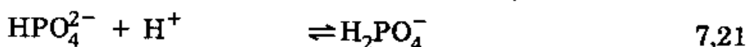
$HPO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_3PO_4$

0,09   –

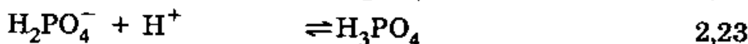
–   0,09



$Fe(HPO_4)^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + HPO_4^{2-}$ –9,35



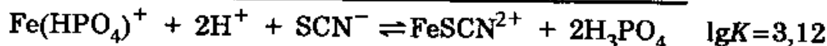
$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^-$ 7,21



$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$ 2,23



$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$ 3,03



$Fe(HPO_4)^+ + 2H^+ + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+} + 2H_3PO_4$ $\lg K = 3{,}12$

C   0,01   0,01   0,09

[ ]   x   1   x   (0,01–x)   2(0,01–x) + 0,09

Kết quả tính : $x = 3{,}0.10^{-4} \rightarrow [FeSCN^{2+}] \approx 0{,}01 \gg 7.10^{-6}$

Vậy dung dịch có màu hồng trở lại.

Câu 15



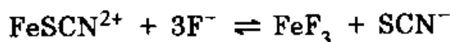
$+ \quad Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$



$0{,}01 \quad 0{,}01$



$- \quad - \quad 0{,}01$



$FeSCN^{2+} + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3 + SCN^-$



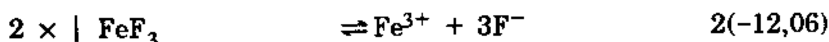
$0{,}01 \quad 0{,}1$



$- \quad 0{,}07 \quad 0{,}01 \quad 0{,}01$

Dung dịch không có màu.

+ Khi thêm Al^{3+}



$2 \times | \; FeF_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3F^- \qquad 2(-12{,}06)$



$Al^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons AlF_6^{3-} \qquad 19{,}84$



$2 \times | \; Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+} \qquad 2 \times 3{,}03$



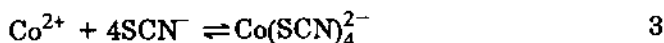
$2FeF_3 + Al^{3+} + 2SCN^- \rightleftharpoons 2FeSCN^{2+} + AlF_6^{3-} \qquad \lg K = 1{,}78$

K tương đối lớn, nồng độ Al^{3+} lớn, nên có thể dự đoán cân bằng chuyển dịch sang phải, nồng độ $FeSCN^{2+}$ đủ để dung dịch có màu đỏ trở lại

Câu 16



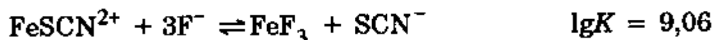
$+ \quad Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+} \qquad 3{,}03$



$Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftharpoons Co(SCN)_4^{2-} \qquad 3$

màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$ át màu xanh của phức $Co(SCN)_4^{2-}$

+ Khi thêm F^- thì :



$FeSCN^{2+} + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3 + SCN^- \qquad \lg K = 9{,}06$

phức màu đỏ $FeSCN^{2+}$ bị phân hủy, ta lại thấy rõ màu xanh của phức $Co(SCN)_4^{2-}$.

Phụ lục 1

CÁC THUỐC THỬ VÀ HÓA CHẤT DÙNG TRONG NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG ION

I – DUNG DỊCH NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG ION

SỐ THỨ TỰ	TÊN HÓA CHẤT	NỒNG ĐỘ		DUNG MÔI	GHI CHÚ
		g/l	mol/l		
1	2	3	4	5	6
1	NH_4NO_3	160	2,0	nước	nhóm cation I
2	KNO_3	100	1,0	nước	
3	$NaNO_3$	170	2,0	nước	
4	$Ba(NO_3)_2$	100	0,40	nước	nhóm cation II
5	$Sr(NO_3)_2.4H_2O$	120	0,40	nước	
6	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	240	1,00	nước	
7	$AgNO_3$	17	0,1	nước	nhóm cation III
8	$Pb(NO_3)_2$	70	0,2	nước	
9	$Hg_2(NO_3)_2.H_2O$	60	0,1	HNO_3 1*M*	
10	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	750	2,0	HNO_3 0,01*M*	nhóm cation IV
11	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$	400	1,05	HNO_3 0,01*M*	
12	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	300	1,0	nước	
13	$SnCl_2.2H_2O$	90	0,40	HCl đặc	Hòa tan 95g $SnCl_2.2H_2O$ trong 1000*ml* HCl đặc. Để yên dd đến trong suốt. Thêm Sn
14	$SnCl_4.3H_2O$	160	0,50	HCl 1*M*	

1	2	3	4	5	6
15	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	120	0,50	HNO_3 0,01*M*	nhóm cation V
16	$Cd(NO_3)_2.4H_2O$	150	0,50	nước	
17	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	240	0,80	nước	
18	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	240	0,80	nước	
19	$Hg(NO_3)_2$	65	0,20	HNO_3 0,1*M*	
20	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	510	2,00	HNO_3 0,01*M*	nhóm cation VI
21	$Mn(NO_3)_2.6H_2O$	260	0,90	nước	
22	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	400	1,00	HNO_3 0,01*M*	
23	$FeSO_4.6H_2O$	140	0,50		Hòa tan 140g $FeSO_4.6H_2O$ trong 50 *ml* H_2SO_4 5*M* và pha nước đến 1 *lít*
24	$Bi(NO_3)_3.5H_2O$	110	0,20	HNO_3 1*M*	
25	$SbCl_3$	90	0,40	HCl 2*M*	
26	$SbCl_5$	120	0,40	HCl 2*M*	
27	NaCl	90	1,50	nước	nghiên cứu anion
28	KBr	60	0,50	nước	
29	KI	66	0,40	nước	
30	$Na_2SO_4.10H_2O$	100	0,50	nước	
31	$Na_2HPO_4.2H_2O$	70	0,45	nước	
32	Na_2HAsO_3	70	0,45	nước	
33	$NaH_2AsO_4.H_2O$	70	0,40	nước	
34	$NaCH_3COO.3H_2O$	55	0,40	nước	

II – THUỐC THỬ

35	NaOH	80	2	nước	
36	NaOH	240	6	nước	
37	NH_3		2		150*ml* NH_3 đặc thêm nước đến 1 *lít*
38	NH_3	đặc	16		
39	HCl		2		160*ml* HCl đặc thêm nước đến 1 *lít*
40	HCl	đặc	12		
41	H_2SO_4		2		cho từ từ 55 *ml* H_2SO_4 đặc vào 950*ml* nước
42	H_2SO_4	đặc	18		
43	HNO_3		2		130*ml* HNO_3 đặc thêm nước đến 1*l*

1	2	3	4	5	6
44	CH_3COOH		2		135*ml* CH_3COOH. Thêm nước đến 1*l*
45	CH_3COOH	đặc	17		
46	Na_2CO_3	210	2	nước	
47	Na_2CO_3	dd	bão hòa	nước	
48	$Na_3Co(NO_2)_6$			Hòa tan 56*g* CH_3COONa trong 75*ml* nước, thêm 25*ml* CH_3COOH, hòa tan tiếp 20*g* $Na_3Co(NO_2)_6$ hoặc : Hòa tan 23*g* $NaNO_2$ trong 50*ml* nước. Thêm 3 *g* $Co(NO_3)_2$, 20*ml* CH_3COOH đặc. Thêm nước đến 100*ml*. Để yên 1 ngày. Lọc. Khi dung dịch chuyển từ nâu sang hồng (của ion Co^{2+}) thì phải pha chế lại.	
49	Axit tatric	dd	bão hòa		
50	Kẽm uranyl axetat			Hòa tan 10*g* uranyl axetat, 10*g* kẽm axetat, 15*ml* CH_3COOH trong 80*ml* nước.	
51	Thuốc thử Netle			Hòa tan 3,5*g* KI, 1,3*g* $HgCl_2$ vào 70*ml* nước. Thêm 30*ml* NaOH 4*M*.	
52	K_2CrO_4	96	0,49	nước	
53	$K_2Cr_2O_7$	15	0,05	nước	
54	$CaSO_4$	dd	bão hòa	nước	
55	$SrSO_4$	dd	bão hòa	nước	
56	$(NH_4)_2SO_4$	dd	bão hòa	nước	
57	$(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$	36	0,25	nước	
58	KI	66	0,40	nước	
59	NH_4Cl	110	2,0	nước	
60	$Na_2S.9H_2O$	480	2,0	nước	
61	H_2S	dd	bão hòa	nước	
62	$K_4Fe(CN)_6.3H_2O$	60	0,15	nước	
63	$K_3Fe(CN)_6$	60	0,15	nước	
64	$HgCl_2$	30	0,1	HCl 0,1*M*	
65	H_2O_2	dd30%			
66	$(NH_4)_2Hg(SCN)_4$			30*g* $HgCl_2$ + 33*g* NH_4SCN + 100*ml* nước.	

1	2	3	4	5	6
67	dd đệm axetat			56g CH_3COONa + 24*ml* CH_3COOH đặc + nước đến 100 *ml*	
68	Aluminon	10		nước	
69	Iot - Hồ tinh bột	1,25. $10^{-4}M$		Pha loãng 1 thể tích dung dịch $5.10^{-4}M$ với 3 thể tích nước. Thuốc thử chỉ dùng 1 ngày, sau đó phải pha lại. Hòa tan 1,27*g* I_2 + 4,0*g* KI trong 100*ml* nước. Thêm hồ tinh bột vào 1*ml* dd thu được đến có màu xanh rõ, thêm vài *ml* nữa rồi pha loãng thành 100*ml*.	
70	$KMnO_4$	3	0,1	nước	
71	Hidroxilamin	100	3	nước	
72	Rozamin B	1		nước	
73	Alizarin đỏ S	2,5		nước	
74	NH_4SCN	8	0,1	nước	
75	KCN	65	1	nước	
76	NaF	21	0,5	nước	
77	$NaNO_2$	10	0,15	nước	
78	Dimetylglioxim	10		rượu etylic	
79	DD đệm amoniac			20*g* NH_4Cl + 40*ml* dd NH_3 đặc + 60*ml* nước	
80	Nước clo	dd	bão hòa		
81	Nước brom	dd	bão hòa		
82	Nước barit	dd	bão hòa		
83	$(NH_4)_2MoO_4$	100	0,5	nước	
84	DD đệm bạc			6*g* KNO_3 + 0,4*g* $AgNO_3$ + 4*ml* NH_3 đặc + nước đến 250*ml*.	
85	Thuốc thử Griess			a) 0,5*g* axit sunfanilic trong 150*ml* CH_3COOH đặc. b) Đun sôi 0,1g α - naphtylamin trong 20*ml* nước. Gạn lấy dd nước trong, thêm 150*ml* CH_3COOH 10%. Trước khi dùng trộn 1 thể tích dd a với 1 thể tích dd b	

1	2	3	4	5	6
86	Diphenylamin	20		H_2SO_4 đặc	
87	Rượu etylic				
88	Rượu metylic				
89	Rượu amylic				
90	Glixerin				
91	$CHCl_3$ hoặc CCl_4				
92	Benzen				
93	Axeton				
94	Ete				
95	Fe bột				
96	Al bột				
97	Cu lá				
98	PbO_2 bột				
99	Giấy quỳ xanh				
100	Giấy quỳ đỏ				

*Phụ lục 2**

CÁC BẢNG HẰNG SỐ QUAN TRỌNG

Bảng 1. CHỈ SỐ HẰNG SỐ PHÂN LI CỦA CÁC AXIT

NGUYÊN TỐ (1)	AXIT (2)	MÔI TRƯỜNG (3)	pK (4)
As	H_3AsO_4	≠	2,19
	$H_2AsO_4^-$	≠	6,94
	$HAsO_4^{2-}$	≠	11,50
	$HAsO_2$	0	9,29
	$HAsS_2$	≠	3,7
B	H_3BO_3	0	9,24
Br	$HBrO_3$	0	mạnh
	HBrO		8,6
	HBr		mạnh
C	$CO_2 + H_2O$	0	6,35
	HCO_3^-	0	10,33
	HCN	≠	9,35
	HCNO	≠	3,66
	HCNS	0	0,85
	HCOOH	0	3,75
	HAx	0	4,76
	$CH_2ClCOOH$	0	2,85
	$CHCl_2COOH$	0	1,23
	CCl_3COOH	0	0,66
	$H_2C_2O_4$	0	1,25

1	2	3	4
C	$HC_2O_4^-$	0	4,27
	$CH_3CHOHCOOH$	0	3,85
	H_2Suc	0	4,22
	$HSuc^-$	0	5,63
	H_2T	0	3,04
	HT^-	0	4,37
	HDm	–	11,1
	C_6H_5OH	0,01	9,99
	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	0	0,32
	H_3Cit	0	3,14
	H_2Cit^-	0	4,77
	$HCit^{2-}$	0	5,39
	C_6H_5COOH	0	4,20
	H_2Sal	0	2,97
	$HSal^-$	0	13,1
	$C_6H_2(NO_2)_3COOH$	0	0,65
	$C_6H_4(COOH)_2$	0	2,94
	$C_6H_4COOHCOO^-$	0	5,41
	H_2Oxin^+	0,1	5,1
	HOxin	0,1	9,90
	H_4Edta	0,1KCl	2,0
	H_3Edta^-	0,1KCl	2,67
	H_2Edta^{2-}	0,1KCl	6,16
	$HEdta^{3-}$	0,1KCl	10,26
	H_3Er	0,02	–
	H_2Er^-	0,02	6,3
	HEr^{2-}	0,02	11,55
Cl	$HClO_4$		mạnh
	$HClO_3$		mạnh
	$HClO_2$	0	1,97
	HClO	0	7,53
	HCl		

1	2	3	4
Cr	H_2CrO_4	1 $LiClO_4$	−0,08
	$HCrO_4^-$	0	6,50
	$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$		14,64
F	HF	0	3,17
	$2HF \rightleftharpoons H^+ + HF_2^-$		2,58
Fe	$H_4Fe(CN)_6$		mạnh
	$H_3Fe(CN)_6^-$		mạnh
	$H_2Fe(CN)_6^{2-}$	0	3,00
	$HFe(CN)_6^{3-}$	0	4,30
I	H_5IO_6	0	1,55
	$H_4IO_6^-$	0	8,27
	HIO_3	0	0,78
	HIO	~ 0	12,3
	HI		mạnh
Mn	$HMnO_4$		mạnh
N	HNO_3		mạnh
	HNO_2	0,001	3,29
	HN_3	0	4,72
	$NH_3NH_3^{2+}$	0	0,27
	$NH_2NH_3^+$	0	7,94
	NH_3OH^+	0	5,98
	NH_4^+	0	9,24
	$CH_3NH_3^+$	0	10,60
	$(CH_3)_2NH_2^+$	0	10,87
	$(CH_3)_3NH^+$	0	9,87
	$C_2H_5NH_3^+$	0	10,75
	$C_6H_5NH_3^+$	0	4,61
	$(NH_3)_2(CH_2)_2^{2+}$	0	7,52
	$NH_2(CH_2)_2NH_3^+$	0	10,65
	$C_6H_5NH^+$	0	5,20
	$CH_3C_5H_5NH^+$	0	5,97

1	2	3	4
O	H_2O_2	0	11,8
P	H_3PO_4	0	2,15
	$H_2PO_4^-$	0	7,21
	HPO_4^{2-}	0	12,32
	$H_4P_2O_7$	0	1,52
	$H_3P_2O_7^-$	0	2,36
	$H_2P_2O_7^{2-}$	0	6,60
	$HP_2O_7^{2-}$	0	9,25
	H_2PO_3H	$\neq 18^o$	2,00
	HPO_3H^-	$\neq 18^o$	6,58
	HPO_2H_2	$\neq 18^o$	1,07
S	H_2SO_4		mạnh
	HSO_4^-	0	1,99
	$H_2S_2O_3$	0	0,60
	$HS_2O_3^-$	0	1,72
	$HS_2O_4^-$	$\backsim 0$	2,45
	$SO_2 + H_2O$	$\backsim 0$	1,76
	HSO_3^-	$\backsim 0$	7,21
	HS_5^-	?	8,4
	HS_4^-	?	11,6
	HS_3^-	?	12,3
	HS_2^-	?	14,0
	H_2S	0	7,02
	HS^-	0	12,9
Si	$Si(OH)_4$	$0,5NaClO_4$	9,46
	$SiO(OH)_3^-$	$0,5NaClO_4$	12,56
	$Si(OH)_4$	$3NaClO_4$	9,43
	$SiO(OH)_3^-$	$3NaClO_4$	12,71

Kí hiệu :
HAx a. axetic
H_2Suc a. sucinic
H_2T a. tatric
HDm dimetylglioxim
H_3cit a. citric
H_2sal a. salixilic
Er eriocrom đen T

Bảng 3. LOGARIT HẰNG SỐ TẠO THÀNH TỔNG HỢP ($\lg\beta$) VÀ TỪNG NẤC ($\lg k$) CỦA MỘT SỐ PHỨC CHẤT THƯỜNG GẶP

ION TRUNG TÂM	PHỐI TỬ A	CÔNG THỨC PHỨC CHẤT	MÔI TRƯỜNG	$\lg\beta$	$\lg k$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Ag^+	Br^-	AgA_4^{3-}	0	8,73	0,73
		AgA_3^{2-}	0	8,00	0,66
		AgA_2^-	0	7,34	2,96
		AgA	0	4,38	4,38
	CN^-	AgA_4^{3-}	0	20,67	-1,13
		AgA_3^{2-}	0	21,80	0,70
		AgA_2^-	0,3	21,10	–
	SCN^-	AgA_4^{3-}	2,2	10,08	1,0
		AgA_3^{2-}	2,2	9,08	1,51
		AgA_2^-	2,2	7,57	–
	Cl^-	AgA_4^{3-}	0	5,30	0,26
		AgA_3^{2-}	0	5,04	0,00
		AgA_2^-	0	5,04	2,00
		AgA	0	3,04	3,04
	I^-	AgA_4^{3-}	1,6	13,75	-0,20
		AgA_3^{2-}	1,6	13,95	–
	NH_3	AgA_2^+	= 0 (30°C)	7,23	3,92
		AgA^+	= 0 (30°C)	3,32	3,32
	$S_2O_3^{2-}$	AgA_2^{3-}	0	13,46	4,64
		AgA^-	0	8,82	8,82
	$EDTA^{4-}$	AgA^{3-}	0,1	7,32	7,32
Al^{3+}	F^-	AlA_6^{3-}	0,53	19,84	0,47
		AlA_5^{2-}	0,53	19,37	1,62
		AlA_4^-	0,53	17,75	2,75
		AlA_3	0,53	15,00	3,85
		AlA_2^+	0,53	11,15	5,02
		AlA^{2+}	0,53	6,13	6,13

1	2	3	4	5	6
	$C_2O_4^{2-}$	AlA_3^{3-}	0	16,3	3,30
		AlA_2^-	0	13,0	–
	$EDTA^{4-}$	AlA^-	0,1	16,13	16,13
Ba^{2+}	$EDTA^{4-}$	BaA^{2-}	0,1	7,78	7,78
Bi^{3+}	SCN^-	BiA_6^{3-}	0,4 $HClO_4$	4,23	
		BiA_4^-	0,4 $HClO_4$	3,41	
	Br^-	BiA_4^-	(+ 1*M* $HClO_4$ + 2*M* $NaClO_4$)	7,80	1,62
		BiA_3		6,18	1,92
		BiA_2^+		4,26	2,00
		BiA^{2+}		2,26	2,26
	Cl^-	BiA_4^-	0	5,54	
	I^-	BiA_6^{3-}	($NaClO_4$ 2*M* + $HClO_4$ 1*M*) 20°C	18,90	2,10
		BiA_5^{2-}		16,80	1,85
		BiA_4^-		14,95	–
Ca^{2+}	SO_4^{2-}	CaA	0	2,31	2,31
	$EDTA^{4-}$	CaA^{2-}	0,1 (NaCl)	10,57	10,57
Cd^{2+}	Br^-	CdA_4^{2-}	0	2,93	0,10
		CdA_3^-	0	2,83	–0,17
		CdA_2	0	3,00	0,77
		CdA^+	0	2,23	2,23
	CN^-	CdA_4^{2-}	3,0	18,85	3,55
		CdA_3^-	3,0	15,30	4,70
		CdA_2	3,0	10,60	5,06
		CdA^+	3,0	5,54	5,54
	Cl^-	CdA_4^{2-}	0	1,64	–0,70
		CdA_3^-	0	2,34	–0,15
		CdA_2	0	2,49	0,54
		CdA^+	0	1,95	1,95

1	2	3	4	5	6
	I^-	CdA_4^{2-}	0	6,10	1,10
		CdA_3^-	0	5,00	1,08
		CdA_2	0	3,92	1,64
		CdA^+	0	2,28	2,28
	NH_3	CdA_4^{2+}	≈ 0 (30°C)	6,56	0,79
		CdA_3^{2+}	≈ 0 (30°C)	5,77	1,30
		CdA_2^{2+}	≈ 0 (30°C)	4,47	1,96
		CdA^{2+}	≈ 0 (30°C)	2,51	2,51
	$C_2O_4^{2-}$	CdA_2^{2-}	0	5,29	1,77
		CdA	0	3,52	3,52
	$EDTA^{4-}$	CdA^{2-}	0,1	16,59	16,59
Co^{2+}	CN^-	CoA_6^{4-}	5*M* $CoCl_2$	19,09	–
	SCN^-	CoA_4^{2-}	≠	2,26	–0,04
		CoA_3^-	≠	2,30	–0,70
		CoA_2	≠	3,00	0,00
		CoA^+	≠	3,00	3,00
	NH_3	CoA_6^{2+}	0 (30°C)	4,39	–0,74
		CoA_5^{2+}	0 (30°C)	5,13	0,06
		CoA_4^{2+}	0 (30°C)	5,07	0,64
		CoA_3^{2+}	0 (30°C)	4,43	0,93
		CoA_2^{2+}	0 (30°C)	3,50	1,51
		CoA^{2+}	0 (30°C)	1,99	1,99
	$EDTA^{4-}$	CoA^{2-}	0,1 KCl	16,21	16,21
Co^{3+}	NH_3	CoA_6^{3+}	$2(NH_4NO_3)$30°C	35,16	4,41
		CoA_5^{3+}	$2(NH_4NO_3)$30°C	30,75	5,05
		CoA_4^{3+}	$2(NH_4NO_3)$30°C	25,70	5,6
		CoA_3^{3+}	$2(NH_4NO_3)$30°C	20,10	6,1
		CoA_2^{3+}	$2(NH_4NO_3)$30°C	14,00	6,7
		CoA^{3+}	$2(NH_4NO_3)$30°C	7,3	7,3
	$EDTA^{4-}$	CoA^-	0,1	36,0	36,0
Cu^{2+}	CN^-	CuA_4^{2-}		25	–
	SCN^-	CuA_4^{2-}	$0,7(Mg(NO_3)_2)$	6,52	1,33
		CuA_3^-	$0,7(Mg(NO_3)_2)$	5,19	–

1	2	3	4	5	6
	Cl^-	CuA_4^{2-}	≠	5,62	0,73
		CuA_3^-	≠	4,89	0,49
		CuA_2	≠	4,40	1,60
		CuA^+	≠	2,80	2,80
	NH_3	CuA_4^{2+}	≈ 0 (30°C)	12,03	1,97
		CuA_3^{2+}	≈ 0 (30°C)	10,06	2,73
		CuA_2^{2+}	≈ 0 (30°C)	7,33	3,34
		CuA^{2+}	≈ 0 (30°C)	3,99	3,99
	$C_2O_4^{2-}$	CuA_2^{2-}	0,1	8,5	–
	$EDTA^{4-}$	CuA^{2-}	0,1KCl	18,80	18,80
Cu^+	CN–	CuA_4^{3-}	0	30,29	1,70
		CuA_3^{2-}	0	28,59	4,59
		CuA_2^-	0	24,0	–
	NH_3	CuA_2^+	2 (NH_4NO_3)	10,86	4,93
		CuA^+	2 (NH_4NO_3)	5,93	5,93
Cr^{+3}	$EDTA^{4-}$	CrA^-	0,1	24,0	24,0
Fe^{3+}	SCN^-	FeA_5^{2-}	≠	7,19	0,02
		FeA_4^-	≠	7,17	0,80
		FeA_3	≠	6,37	1,40
		FeA_2^+	≠	4,97	1,94
		FeA^{2+}	≠	3,03	3,03
	F^-	FeA_3	0,5	12,06	2,76
		FeA_2^+	0,5	9,30	4,02
		FeA^{2+}	0,5	5,28	5,28
	HPO_4^{2-}	FeA^+	0,665	9,35	9,35
	$H_2PO_4^-$	FeA^{2+}		3,50	3,50
	$EDTA^{4-}$	FeA^-	0,1KCl	25,10	25,10
Fe^{2+}	EDTA	FeA^{2-}	0,1	14,33	14,33
Hg^{2+}	CN–	HgA_4^{2-}	0,1	41,51	2,93
		HgA_3^-	0,1	38,53	3,83
		HgA_2	0,1	34,70	16,70
		HgA^+	0,1	18,00	18,00

1	2	3	4	5	6
	Cl^-	HgA_4^{2-}	0,5	14,92	1,00
		HgA_3^-	0,5	13,92	1,14
		HgA_2	0,5	12,78	7,51
		HgA^+	0,5	5,27	5,27
	I^-	HgA_4^{2-}	0,5	29,83	2,23
		HgA_3^-	0,5	27,60	3,78
		HgA_2	0,5	23,82	10,95
		HgA^+	0,5	12,87	12,87
	NH_3	HgA_4^{2+}	2 NH_4NO_3	19,28	0,78
		HgA_3^{2+}	2 NH_4NO_3	18,50	1,00
		HgA_2^{2+}	2 NH_4NO_3	17,5	8,70
		HgA^{2+}	2 NH_4NO_3	8,80	8,80
	$EDTA^{4-}$	HgA^{2-}	0,1 KNO_3	21,80	21,80
Mg	$EDTA^{4-}$	MgA^{2-}	0,1 (KCl)	8,69	8,69
Mn	$EDTA^{4-}$	MnA^{2-}	$NaClO_4$		
			0,1 ($NaClO_4$)	13,80	13,80
			0,1 (KCl)	13,58	13,58
I^-	I_2	I_3^-	0	2,87	2,87
Ni^{2+}	CN^-	NiA_4^{2-}	0	30,1	–
	NH_3	NiA_6^{2+}	≈ 0 (30°C)	8,01	0,09
		NiA_5^{2+}	0 (30°C)	8,10	0,63
		NiA_4^{2+}	0 (30°C)	7,47	1,97
		NiA_3^{2+}	0 (30°C)	6,40	1,61
		NiA_2^{2+}	(30°C)	4,79	2,12
		NiA^{2+}	(30°C)	2,67	2,67
	$EDTA^{4-}$	NiA^{2-}	0,1	18,62	18,62
Pb^{2+}	I^-	PbA_4^{2-}	0	3,85	–0,8
		PbA_3^-	0	4,65	–
		PbA^+	0	1,46	1,16
	Ax^- (CH_3COO^-)	PbA^+	0	2,52	2,52
	$EDTA^{4-}$	PbA^{2-}	0,1 KNO_3	18,04	18,04
			0,1 KCl	18,3	18,3

1	2	3	4	5	6
Sn^{2+}	Cl^-	SnA_4^{2-} SnA_3^- SnA_2 SnA^+	0 0 0 0	1,48 2,03 2,24 1,51	-0,55 -0,21 0,73 1,51
Sn^{4+}	Cl^-	SnA_6^{2-}	≠	0,82	–
Sr^{2+}	$EDTA^{4-}$	SrA^{2-}	0,1KCl	8,63	8,63
Zn^{2+}	CN^- NH_3 $EDTA^{4-}$ $C_2O_4^{2-}$	ZnA_4^{2-} ZnA_4^{2+} ZnA_3^{2+} ZnA_2^{2+} ZnA^{2+} ZnA^{2-} ZnA_2^{2-} ZnA	≠ ≈ 0 (30°C) ≈ 0 (30°C) ≈ 0 (30°C) ≈ 0 (30°C) 0,1 0 0	12,60 8,70 6,74 4,43 2,18 16,50 7,04 4,68	– 1,96 2,31 2,25 2,18 16,50 2,36 4,68

Bảng 4. THẾ TIÊU CHUẨN VÀ LOGARIT HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA MỘT SỐ NỬA PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỬ

NGUYÊN TỐ	PHƯƠNG TRÌNH NỬA PHẢN ỨNG	E^o, V	lg$K$
1	2	3	4
Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,7994	13,5
Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66	-84,2
As	$H_3AsO_4 + 5H^+ + 5e \rightleftharpoons As + 4H_2O$ $AsO_2^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons As + 2H_2O$ $AsO_4^{3-} + 3H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2AsO_3^- + 4OH^-$ $As + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons H_3As$ $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0,37 0,248 -0,67 -0,60 0,559	31,3 12,6 -22,6 -30,4 18,9

1	2	3	4
Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	–2,90	–98,1
Bi	$NaBiO_3 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	> 1,8	> 60,8
	$BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + H_2O$	0,32	16,20
Br	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	1,52	257
	$2HBrO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Br_2 + 2H_2O$	1,60	54,1
	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,085	36,7
	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1,44	146
	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	0,61	61,9
C	$(CN)_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HCN$	0,37	12,5
	$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	– 0,49	–16,5
	$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons CO + H_2O$	– 0,155	–5,24
	$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HCOOH$	– 0,20	–6,76
	$HCOOH + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HCHO + H_2O$	– 0,01	–0,34
	$CO_2 + N_2 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 + H_2O$ (urê)	0,1	10,1
Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	–2,87	–97
Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	–0,402	–13,6
Cl	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$	1,38	187
	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1,45	147
	$HClO_2 + 3H^+ + 4e \rightleftharpoons Cl^- + 2H_2O$	1,56	105
	$HClO + H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1,50	50,7
	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,359	45,95
Co	$Co(OH)_3 + e \rightleftharpoons Co(OH)_2 + OH^-$	0,17	2,87
	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,84	31,11
	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	–0,28	–9,5
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	135
	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	–0,41	–6,9
	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	–0,74	–37,7
	$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	–0,91	–30,8

1	2	3	4
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	−0,18	−6,9
Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0,337	11,4
	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0,521	8,8
	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0,153	2,59
	$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	0,86	14,50
Fe	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771	13
	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	−0,036	−1,82
	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	−0,440	−14,87
	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0,356	6,03
H	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,000	0,00
Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0,85	28,70
	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0,792	26,78
	$2Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,907	30,7
I^-	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	1,19	201
	$IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	1,08	109
	$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0,26	26,4
	$HIO + H^+ + 2e \rightleftharpoons I^- + H_2O$	0,99	33,5
	$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0,5355	18,1
	I_2 (tan) $+ 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,6197	21,0
	I_2 (rắn) $+ 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,5345	18,1
K	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	−2,925	−49,4
Li	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	−3,03	−51,2
Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	−2,37	−80,1

1	2	3	4
Mn	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	127,6
	$MnO_4^{2-} + 8H^+ + 4e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,74	117,7
	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,564	9,5
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	41,6
	$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1,51	25,5
	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	−1,18	−40,0
N	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0,96	48,7
	$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	1,00	17,0
	$2NO + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2 + 2H_2O$	1,715	116,0
	$N_2 + 8H^+ + 6e \rightleftharpoons 2NH_4^+$	0,306	31,0
Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	−2,713	−45,8
Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	−0,233	−7,8
O	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23	83,0
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77	60,0
	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0,682	23,0
Pb	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455	49,2
	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	−0,126	−4,26
S	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01	68
	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + 2H_2O$	0,201	6,8
	$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + 5H_2O$	0,29	39,2
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,93	−31,4
	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0,08	2,7
	$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	0,14	4,7

1	2	3	4
	$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$	−0,48	−16,2
	$S_2^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S^{2-}$	−0,531	−17,9
	$(SCN)_2 + 2e \rightleftharpoons 2SCN^-$	0,771	26,0
Sb	$Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	0,58	39,2
	$SbO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Sb + H_2O$	0,212	10,7
	$SbO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons SbO_2^- + 2OH^-$	−0,43	−14,5
Sn	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$ (phức cloro)		
	Trong HCl 1*M*	0,138	4,7
	Trong HCl 2*M*	0,132	4,4
	$SnO_3^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons HSnO_2^- + 3OH^-$	−0,960	−32,5
	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	−0,141	−4,77
Sr	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	−2,89	−97,7
Ti	$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	−1,63	−55,3
	$TiO_2(r) + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Ti(r) + 2H_2O$	−0,86	−58,3
	$TiO_2^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	+ 0,1	1,7
	$Ti^{3+} + e \rightleftharpoons Ti^{2+}$	−0,37	−6,2
Tl	$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$	−0,336	−5,7
	$Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^+$	1,28	43,4
V	$V^{2+} + 2e \rightleftharpoons V$	−1,18	−40,0
	$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	−0,255	−4,31
	$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0,36	6,1
	$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1,00	17,0
Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	−0,76	−25,7

Bảng 5. CHỈ SỐ TÍCH SỐ TAN CỦA MỘT SỐ MUỐI VÀ HIĐROXIT
($pK_s = -\lg K_s$)

(1)

	AsO_4^{3-}	BO_2^-	Br^-	CO_3^{2-}	Ax^-	$C_2O_4^{2-}$	T^{2-} (tatrat)	Oxin$^-$ (oxinat)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ag^+	22,0	2,4	12,3	11,1	2,7	11,0	6,2	
Al^{3+}	15,8							29,0
Ba^{2+}	50,1			8,3		6,8		
Bi^{3+}	9,4							
Ca^{2+}	18,2			8,3		8,75	6,1	
Cd^{2+}	32,7	8,6		13,7		7,8		
Co^{2+}	28,1	8,5		12,8		7,7		
Cr^{3+}	20,1							
Cu^+			8,3					
Cu^{2+}	35,1			9,6		7,5		23,38
Fe^{2+}				10,5		6,7		
Fe^{3+}	20,2							31,86
Hg_2^{2+}			22,4	16,0	14,7	13,0	9,7	
Mg^{2+}	19,7			5,0		4,8		15,2
Mn^{2+}	28,7			9,3		4,4		
Ni^{2+}	25,5			6,9		9,4		
Pb^{2+}	35,4		4,4	13,14		10,5		
Sr^{2+}	18,0			10,0		7,2		
Zn^{2+}	27,0			10,0		8,9		20,4

(2)

	CN^-	CNO^-	SCN^-	Cl^-	CrO_4^{2-}	F^-	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ag^+	16,0	6,6	12,0	10,0	11,89		40,8	24,0
Ba^{2+}					9,93	5,8		
Bi^{3+}								
Ca^{2+}						10,5		
Cd^{2+}						10,4	16,5	
Co^{2+}							14,7	
Cu^+	19,5		14,3	8,7				
Cu^{2+}					5,44		15,9	
Fe^{3+}							40,5	
Hg_2^{2+}	39,3		19,5	17,3	8,7		11,9	20,1
Mg^{2+}						8,2		
Mn^{2+}							12,1	
Ni^{2+}							14,9	
Pb^{2+}			4,7	4,8	13,7	7,5	14,5	
Sr^{2+}					4,65	8,5		
Zn^{2+}							15,4	

(3)

	$Hg(CNS)_4^{2-}$	I^-	IO_3^-	$P_2O_7^{4-}$	OH^-
1	2	3	4	5	6
Ag^+		16,0	7,5		7,7
Al^{3+}					32,4
Ba^{2+}			8,8		
Bi^{3+}		18,1			30,4
Ca^{2+}			6,15		5,43
Cd^{2+}	5,42		7,6		13,55 (hoạt động) ; 14,20 (muối)
Co^{2+}	6,54				14,2 (xanh) 14,8 (hồng, mới) ; 15,7 (hồng muối)
Cr^{3+}					29,8 – 30,7
Cu^+		12,0			14,0
Cu^{2+}	7,48		7,12	15,1	19,8
Fe^{2+}					15,1
Fe^{3+}					37 (vô định hình) 42,5 ($0{,}5Fe_2O_3-\alpha$) 44 ($FeOOH-\alpha$)
Hg_2^{2+}			28,3	13,7	Không bền
Hg^{2+}			34,0	18,7	25,5
Mg^{2+}					9,2 (hoạt động) ; 10,9
Mn^{2+}					12,6
Ni^{2+}				12,8	14,7 (mới) ; 14,2 (muối)
Pb^{2+}		7,86	12,8		14,9; 15,1 (vàng); 15,3 (đỏ)
Sn^{2+}					26,2
Sr^{2+}			6,48		
Zn^{2+}	7,51		5,4		16,7 (γ) ; 16,9 (ε) ; 16,89 (ZnO) 15,68–15,95 (vô định hình)

(4)

	PO_4^{3-}	HPO_4^{-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	S^{2-}
1	2	3	4	5	6	7
Ag^+	19,9		4,8		13,9	49,2
Al^{3+}	18,2					
Ba^{2+}	22,5	7,0	9,96	4,8	6,5	
Bi^{3+}	22,9					97
Ca^{2+}	26,0	7,0	5,04		7,1	
Cd^{2+}	32,6					26,1
Co^{2+}	34,7	6,7				20,4 (α) 24,7 (β)
Cr^{3+}	22,62 (xanh lục) 17,0 (tím)					
Cu^+						47,6
Cu^{2+}	36,9					35,2
Fe^{2+}						17,2
Fe^{3+}	21,9					88 ?
Hg_2^{2+}		12,4	6,2			Có ↓ HgS(r) + Hg(r)
Hg^{2+}						51,8 (đen) 52,4 (đỏ)
Mg^{2+}	27,2					
Mn^{2+}						9,6 (hồng) 12,6 (xanh lục)

	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	S^{2-}
1	2	3	4	5	6	7
Ni^{2+}	30,3					18,5 (α) ; 24,0 (β) ; 25,7 (γ)
Pb^{2+}	41,2	9,9	7,66	6,4		26,6
Sn^{2+}						25,0
Sr^{2+}	27,4	6,2	6,46			
Zn^{2+}	32,0					23,8 (α) 21,6 (β)

* Tất cả các số liệu tù bảng 1-4 đều lấy trong N.P Kamar, Gheterogenui ionui ravnovetxiia, "Visiatchcola", Kharcov, 1984.

MỤC LỤC

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập tái bản :

PHÙNG PHƯƠNG LIÊN

Biên tập kĩ thuật :

LIÊN HƯƠNG

Trình bày bìa :

MINH HIỀN

Sửa bản in :

MINH HẢO – HỒNG VÂN – MAI HƯƠNG

Chế bản :

PHÒNG CHẾ BẢN (NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC)

HÓA HỌC PHÂN TÍCH - PHẦN II
CÁC PHẢN ỨNG ION TRONG DUNG DỊCH NƯỚC
Mã số: 7K393T7 – DAI
In 1.500 bản, khổ14,5 x 20,5cm. Tại Nhà in Hà Nam
Số 29 - QL 1A - P. Quang Trung - TX. Phủ Lý - Hà Nam
Số in: 48. Số XB: 11-2007/CXB/227-2119/GD
In xong và nộp lưu chiểu tháng 2 năm 2007



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO
25 HÀN THUYÊN – HÀ NỘI
Website : www.hevobco.com.vn

TÌM ĐỌC SÁCH THAM KHẢO ĐẠI HỌC – BỘ MÔN HOÁ HỌC

CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

1.	Cơ sở lí thuyết hoá - Phần 1	*PGS. Nguyễn Đình Chi*
2.	Cơ sở lí thuyết hoá - Phần 2	*PGS. Nguyễn Hạnh*
3.	Danh pháp hợp chất hữu cơ	*Trần Quốc Sơn (Chủ biên)*
4.	Giáo trình hoá lí (Hai tập)	*GS. Nguyễn Đình Huề*
5.	Cơ sở lí thuyết các phản ứng hoá học	*GS. Đặng Trần Phách*
6.	Tìm hiểu một số khái niệm hoá học cơ bản	*Đỗ Tất Hiển*
7.	Một số phản ứng trong hoá vô cơ	*Nguyễn Duy Ái*
8.	Phản ứng điện hoá học và ứng dụng	*Trần Hiệp Hải*
9.	Cấu tạo nguyên tử và liên kết hóa học (Hai tập)	*Đào Đình Thức*
10.	Hóa lí – Tập 1, Tập 2, Tập 3	*GS. Trần Văn Nhân (Chủ biên)*
11.	Hóa lí – Tập 4	*Nguyễn Văn Tuế*
12.	Bài tập cơ sở lí thuyết các quá trình hóa học	*Vũ Đăng Độ*

Bạn đọc có thể mua tại các Công ti Sách - Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các Cửa hàng của Nhà xuất bản Giáo dục :

Tại Hà Nội : 25 Hàn Thuyên; 187B Giảng Võ; 232 Tây Sơn; 23 Tràng Tiền.

Tại Đà Nẵng : Số 15 Nguyễn Chí Thanh; Số 62 Nguyễn Chí Thanh.

Tại Thành phố Hồ Chí Minh : 104 Mai Thị Lựu, Quận 1; Cửa hàng 451B - 453, Hai Bà Trưng, Quận 3; 240 Trần Bình Trọng – Quận 5.

Tại Thành phố Cần Thơ : Số 5/5, đường 30/4.

Website : www.nxbgd.com.vn





Giá : 23.000 đ